



# Otimização de dispersões de polímero PEDOT:PSS para fabrico de filmes finos

Tânia Marisa Sousa Dias

Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

2014

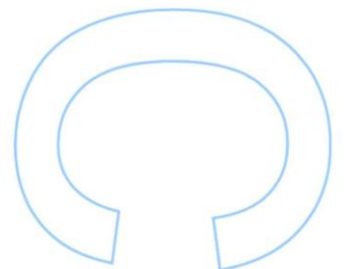
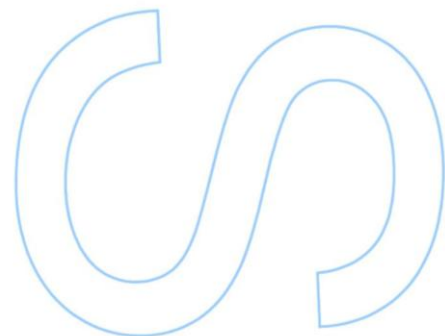
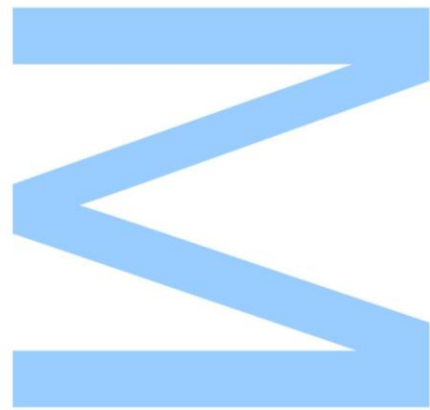
## **Orientador**

Eduardo Jorge Figueira Marques, Professor Doutor,  
Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

## **Coorientador**

João Gomes, Mestre, Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos,  
Funcionais e Inteligentes

Ana Silva, Mestre, Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos,  
Funcionais e Inteligentes

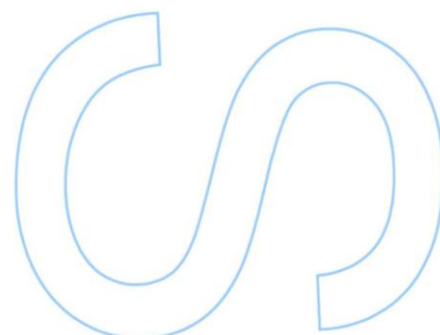
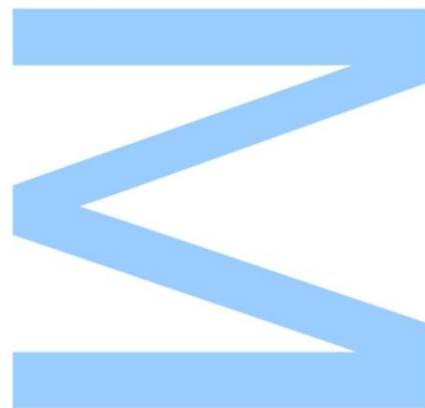




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_



## Agradecimentos

Ao meu orientador, Professor Eduardo Figueira Marques pelos conhecimentos transmitidos, pela sua total disponibilidade, orientação, dedicação e paciência que teve comigo ao longo de todos estes meses de trabalho. Muito obrigada por tudo.

Aos meus orientadores do CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, João Gomes e Ana Silva, pela total disponibilidade, orientação e dedicação que tiveram comigo ao longo destes 9 meses de estágio. Muito obrigada por tudo.

A todos os meus colegas do CeNTI por me terem recebido muito bem e pelo apoio que me deram sempre que precisei, em particular à Ana Rute Sampaio, José Fernando, Domingos Moreira e Joana Fonseca. Um especial obrigado ao meu colega António Marques pela sua total disponibilidade, dedicação e apoio dado ao longo destes meses de estágio.

Ao meu colega da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Ricardo Fernandes por todo o apoio e dedicação que teve comigo sempre que precisei. Muito obrigada por tudo.

Aos meus familiares e amigos por todo o apoio dado e pela paciência que tiveram comigo nos momentos mais difíceis. Um enorme obrigado.

# Resumo

Os dispositivos optoeletrónicos orgânicos, como por exemplo, díodos emissores de luz (OLEDs) e células fotovoltaicas (OPVs), requerem a utilização de eléctrodos transparentes. Tipicamente, os eléctrodos transparentes utilizados são óxidos metálicos que apresentam elevada condutividade e elevada transparência. No entanto, as suas propriedades mecânicas acabam por afetar a eficiência dos dispositivos flexíveis devido à rutura mecânica da sua estrutura após a flexão. Por este motivo, existe uma elevada procura por filmes finos, cujo custo de processamento seja baixo e que garantam o mesmo desempenho a nível de condutividade, transmitância e estabilidade mecânica. Um dos polímeros condutores cujas propriedades têm gerado um elevado interesse, quer a nível académico, quer a nível industrial é PEDOT:PSS, poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estirenosulfonato). Tal deve-se ao facto de que, após o seu processamento, o polímero possui elevada transmitância na gama do visível do espectro eletromagnético, flexibilidade mecânica superior aos típicos óxidos metálicos transparentes e boa estabilidade térmica.

Tendo em conta o elevado interesse na utilização de PEDOT:PSS em dispositivos optoeletrónicos orgânicos, pretende-se, neste trabalho, otimizar a dispersão de PEDOT:PSS em meio aquoso com a finalidade de se utilizarem as respetivas dispersões no processamento de filmes finos com baixa resistência de folha e elevada transmitância. Com este objetivo, desenvolveram-se diversas formulações de PEDOT:PSS para posterior impressão sobre um substrato flexível, neste caso PET (polietileno tereftalato), através da técnica de *Slot Die*, a qual possibilita o processamento de filmes finos de elevada homogeneidade num sistema rolo-a-rolo.

# Abstract

Organic optoelectronic devices, such as, light emitting diodes (OLEDs) and organic photovoltaic (OPVs) cells require the use of transparent electrodes. Usually, the transparent electrodes consist of metal oxides that have high conductivity and high transparency. However, their mechanical properties eventually affect the efficiencies of flexible devices due to mechanical rupture of their structure after bending. For this reason, there is a high demand for thin films, whose processing cost is low and which have the same performance in terms of conductivity, transmittance and mechanical stability. One of conductive polymers whose properties have generated a high interest both at academic and industrial level is PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)). This is because after processing, the polymer possesses high transmittance in the visible range of the electromagnetic spectrum, mechanical flexibility higher than the typical transparent metal oxides and good thermal stability.

Given the high interest in the use of PEDOT:PSS in organic optoelectronic devices, our aim, in this work, is to optimize the dispersion of PEDOT:PSS in aqueous medium, with the purpose to further use the respective dispersions in the processing of thin films with low sheet resistance and high transmittance. With this goal in mind, we have developed various formulations of PEDOT:PSS for printing later on a flexible substrate, in this case PET (polyethylene terephthalate), through the Slot Die technique, which allows the processing of highly homogeneous film in a roll-to-roll system.

# Índice

Agradecimentos .....	iii
Resumo .....	iv
Abstract .....	v
Lista de tabelas .....	viii
Lista de figuras .....	x
Lista de abreviaturas .....	xv
1. Introdução .....	1
1.1. PEDOT:PSS e suas aplicações .....	1
1.2. Dispersão de PEDOT:PSS .....	2
1.2.1. Complexos de polieletrólitos .....	3
1.2.2. Síntese do PEDOT:PSS .....	5
1.3. Propriedades de PEDOT:PSS .....	6
1.3.1. Deposição de PEDOT:PSS .....	7
1.3.2. Filmes de PEDOT:PSS .....	7
1.3.3. Estado eletrónico .....	10
1.3.4. Propriedades elétricas .....	11
1.4. Âmbito e objetivo deste trabalho .....	12
2. Secção Experimental .....	14
2.1. Materiais .....	14
2.2. Técnicas experimentais .....	16
2.2.1. Caraterização .....	16
2.2.1.1. Viscosidade .....	16
2.2.1.2. Tensão superficial .....	16
2.2.1.3. Ângulo de contacto e energia de superfície .....	18
2.2.1.4. Caraterização elétrica (método de duas pontas) .....	20
2.2.1.5. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-VIS) .....	21
2.2.1.6. Microscopia de Força Atómica (AFM) .....	22
2.2.1.7. Microscopia de Luz .....	23
2.2.1.8. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM) .....	24
2.2.2. Fabrico de filmes .....	25
2.2.2.1. Revestimento rotacional (Spin Coating) .....	25
2.2.2.2. Slot Die .....	26
2.3. Procedimento experimental .....	29
2.3.1. Caraterização do substrato .....	29

2.3.2. Preparação e caracterização das formulações .....	30
2.3.3. Fabrico e caracterização dos filmes finos .....	34
3. Resultados e Discussão .....	38
3.1. Caracterização do substrato PET .....	38
3.1.1. Energia de superfície .....	38
3.1.2. Morfologia .....	39
3.2. Caracterização das formulações de PEDOT:PSS .....	39
3.2.1. Ângulos de contacto .....	40
3.2.2. Viscosidade .....	42
3.2.3. Tensão superficial .....	43
3.3. Caracterização dos filmes finos de PEDOT:PSS .....	45
3.3.1. Propriedades elétricas .....	45
3.3.2. Propriedades óticas .....	56
3.3.3. Morfologia .....	59
3.4. Análise global dos resultados .....	67
4. Conclusão .....	70
5. Referências bibliográficas .....	72
Anexo I - Valores de resistência de folha dos filmes processados por Spin Coating .....	75
Anexo II - Valores de resistência de folha dos filmes processados por Slot Die ...	81
Anexo III - Valores de transmitância dos filmes processados por Slot Die .....	93

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1</b> - Compostos utilizados no desenvolvimento das formulações de PEDOT:PSS. ....	15
<b>Tabela 2</b> - Compostos utilizados na determinação da energia de superfície do substrato PET. ....	15
<b>Tabela 3</b> - Características do substrato PET. ....	16
<b>Tabela 4</b> - Tempo total a que as formulações de PEDOT:PSS foram submetidas ao banho de ultrasons, à sonda de ultrasons e agitação e o tamanho do poro dos filtros utilizados. ....	32
<b>Tabela 5</b> - Composição das formulações desenvolvidas de PEDOT:PSS. ....	33
<b>Tabela 6</b> - Ângulos de contacto dos líquidos utilizados para a determinação da energia de superfície do substrato PET e a respetiva energia de superfície do substrato. ....	38
<b>Tabela 7</b> - Rugosidade média aritmética ( $R_a$ ) e rugosidade média quadrática ( $R_q$ ) da superfície do substrato PET. ....	39
<b>Tabela 8</b> - Ângulos de contacto das formulações de PEDOT:PSS, comercial (S305) e desenvolvidas, com o substrato PET. ....	40
<b>Tabela 9</b> - Viscosidade para a formulação de PEDOT:PSS, comercial (S305) e formulações desenvolvidas. ....	42
<b>Tabela 10</b> - Tensão superficial das formulações de PEDOT:PSS, comercial (S305) e desenvolvidas. ....	44
<b>Tabela 11</b> - Composição das formulações desenvolvidas, sem filtração no final da sua preparação, com as quais se processaram filmes, pela técnica de <i>Slot Die</i> a 110 °C, com baixa resistência de folha. ....	49
<b>Tabela 12</b> - Resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS após os ensaios de resistência ao dano por flexão dos filmes processados pela técnica de <i>Slot Die</i> , com a formulação comercial (S305) e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação e com $R_{sq}$ mais baixa. ....	55
<b>Tabela 13</b> - Resistência de folha ( $R_{sq}$ ) média dos filmes finos de PEDOT:PSS, antes e após os ensaios de resistência ao dano por flexão, dos filmes processados com a formulação comercial (S305) e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação e com $R_{sq}$ mais baixa. ....	56



<b>Tabela 14</b> - Rugosidade média aritmética ( $R_a$ ) e rugosidade média quadrática ( $R_q$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados, através da técnica de <i>Slot Die</i> , com a formulação comercial (S305) e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação. ....	65
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

## Lista de figuras

<b>Fig.1</b> - Representação da estrutura química do polímero condutor poli(3,4 etilenodioxítiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS). .....	2
<b>Fig.2</b> - Ilustração de um arranjo do tipo escada à esquerda e de um arranjo do tipo <i>scrambled egg</i> à direita de um complexo de polieletrólitos. ....	3
<b>Fig.3</b> - Ilustração do método da placa de Wilhelmy. ....	17
<b>Fig.4</b> - Tensiómetro utilizado na medição da tensão superficial das formulações de PEDOT:PSS. ....	18
<b>Fig.5</b> - Esquema ilustrativo das três forças interfaciais ( $\gamma_{lv}$ : líquido-vapor, $\gamma_{sv}$ : sólido-vapor, $\gamma_{sl}$ : sólido-líquido) e do ângulo de contacto de uma gota num substrato sólido. ....	19
<b>Fig.6</b> - Instrumento utilizado na medição dos ângulos de contacto das formulações de PEDOT:PSS e na determinação da energia de superfície do substrato PET. ....	20
<b>Fig.7</b> - Ilustração da configuração para a medição da resistência de superfície pelo método de duas pontas. ....	21
<b>Fig.8</b> - Equipamento utilizado na caracterização elétrica dos filmes finos de PEDOT:PSS pelo método de duas pontas. ....	21
<b>Fig.9</b> - Microscópio de Força Atómica utilizado na caracterização morfológica dos filmes finos de PEDOT:PSS e do substrato PET. ....	23
<b>Fig.10</b> - Microscópio Eletrónico de Varrimento utilizado na caracterização morfológica dos filmes finos de PEDOT:PSS. ....	25
<b>Fig.11</b> - Esquema ilustrativo do <i>Spin Coating</i> . ....	26
<b>Fig.12</b> - Esquema do sistema de revestimento rolo a rolo (Slot Die). O rolo e a cabeça de revestimento estão a cinzento. O substrato em movimento é representado com uma linha fina e o material revestido é indicado com uma linha tracejada. ....	27
<b>Fig.13</b> - Imagem de máscaras que são utilizadas no interior da cabeça de revestimento. ....	28

<b>Fig.14</b> - Equipamento utilizado no processamento de filmes finos de PEDOT:PSS pela técnica de Slot Die e a respetiva cabeça de revestimento. ....	29
<b>Fig.15</b> - Imagem de AFM do substrato PET em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita. ....	39
<b>Fig.16</b> - Representação gráfica dos resultados obtidos dos ângulos de contacto das formulações de PEDOT:PSS, comercial (S305) e desenvolvidas, com o substrato PET. ....	41
<b>Fig.17</b> - Representação gráfica dos resultados obtidos de viscosidade para as formulações de PEDOT:PSS, comercial (S305) e desenvolvidas. ....	43
<b>Fig.18</b> - Representação gráfica dos resultados obtidos da tensão superficial das formulações de PEDOT:PSS, comercial (S305) e desenvolvidas. ....	44
<b>Fig.19</b> - Representação gráfica dos melhores resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ), dos filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de <i>Spin Coating</i> a 130 °C, com a formulação comercial (S305) e com as formulações desenvolvidas. As barras representadas correspondem a: ■ filme 1, ■ filme 2 e ■ filme 3. ....	46
<b>Fig.20</b> - Filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de <i>Spin Coating</i> , com a resistência de folha ( $R_{sq}$ ) mais baixa. Os respetivos filmes foram processados com as formulações: (A) S305, (B) F5, (C) F37, (D) F38, (E) F41, (F) F42, (G) F52, (H) F53 e (I) F54. ....	47
<b>Fig.21</b> - Representação gráfica dos resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ), dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação desenvolvida de PEDOT:PSS Dry e água millipore sem aditivos, sem filtração no final da sua preparação, pela técnica de <i>Slot Die</i> com diferentes velocidades de deslocamento do substrato, com um caudal de 2 mL·min <sup>-1</sup> , à temperatura de 110 °C. As barras representadas correspondem à velocidade de: ■ 0,8 m·min <sup>-1</sup> , ■ 0,9 m·min <sup>-1</sup> , ■ 1m·min <sup>-1</sup> e ■ 1,10 m·min <sup>-1</sup> . ....	48
<b>Fig.22</b> - Representação gráfica dos melhores resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ), dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com as formulações desenvolvidas, sem filtração no final da sua preparação, pela técnica de <i>Slot Die</i> com diferentes velocidades de deslocamento do substrato, com um caudal de 2 mL·min <sup>-1</sup> , à temperatura de 110 °C. As barras representadas correspondem à velocidade de: ■ 0,8 m·min <sup>-1</sup> , ■ 0,9 m·min <sup>-1</sup> , ■ 1 m·min <sup>-1</sup> e ■ 1,10 m·min <sup>-1</sup> . ....	49

<b>Fig.23</b> - Filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de <i>Slot Die</i> a 110 °C com as formulações desenvolvidas sem filtração no final da sua preparação. Estes filmes foram processados com as formulações: (A) PEDOT:PSS e água millipore sem aditivos, (B) F5, (C) F37, (D) F38, (E) F41, (F) F42, (G) F52, (H) F53 e (I) F54. ....	50
<b>Fig.24</b> - Filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de <i>Slot Die</i> a 110 °C com as formulações desenvolvidas sem filtração no final da sua preparação. Estes filmes foram processados com as formulações: (A) F55, (B) F56, (C) F57 e (D) F58. ....	50
<b>Fig.25</b> - Ilustração das estruturas ressonantes, benzóide e quinóide, da cadeia de PEDOT. ....	51
<b>Fig.26</b> - Representação gráfica dos resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ), dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação comercial (S305) e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação, pela técnica de <i>Slot Die</i> com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min <sup>-1</sup> à temperatura de 110 °C. As barras representadas correspondem à velocidade de: ■ 0,8 m·min <sup>-1</sup> , ■ 0,9 m·min <sup>-1</sup> , ■ 1m·min <sup>-1</sup> e ■ 1,10 m·min <sup>-1</sup> . ....	53
<b>Fig.27</b> - Representação gráfica dos resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ), dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação comercial (S305) e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação, pela técnica de <i>Slot Die</i> com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min <sup>-1</sup> à temperatura de 130 °C. As barras representadas correspondem à velocidade de: ■ 0,8 m·min <sup>-1</sup> , ■ 0,9 m·min <sup>-1</sup> , ■ 1m·min <sup>-1</sup> e ■ 1,10 m·min <sup>-1</sup> . ....	54
<b>Fig.28</b> - Filmes finos de PEDOT:PSS processados através da técnica de <i>Slot Die</i> utilizando a formulação comercial (S305) e as formulações desenvolvidas que foram submetidas a filtração no final da sua preparação. Os filmes foram processados com as seguintes formulações: (A) S305, (B) F5, (C) F38, (D) F52, (E) F54, (F) F56 e (G) F58. ....	54
<b>Fig.29</b> - Representação do espectro de cada amostra do filme fino de PEDOT:PSS processado pela técnica de <i>Slot Die</i> a 130 °C com a formulação comercial, com um caudal de 2 mL·min <sup>-1</sup> e com uma velocidade de deslocamento do substrato de 0,8 m·min <sup>-1</sup> . As amostras 1, 2 e 3 foram retiradas da parte inicial, do meio e da parte final do filme, respetivamente. ....	57

<b>Fig.30</b> - Representação do espectro de cada amostra do filme fino de PEDOT:PSS processado pela técnica de <i>Slot Die</i> a 130 °C com a formulação F5 filtrada no final da sua preparação, com um caudal de 2 mL·min <sup>-1</sup> e com uma velocidade de deslocamento do substrato de 0,8 m·min <sup>-1</sup> . As amostras 1, 2 e 3 foram retiradas da parte inicial, do meio e da parte final do filme, respetivamente. ....	57
<b>Fig.31</b> - Representação do espectro de cada amostra do filme fino de PEDOT:PSS processado pela técnica de <i>Slot Die</i> a 130 °C com a formulação F54 filtrada no final da sua preparação, com um caudal de 2 mL·min <sup>-1</sup> e com uma velocidade de deslocamento do substrato de 0,8 m·min <sup>-1</sup> . As amostras 1, 2 e 3 foram retiradas da parte inicial, do meio e da parte final do filme, respetivamente. ....	58
<b>Fig.32</b> - Representação do espectro de cada amostra do filme fino de PEDOT:PSS processado pela técnica de <i>Slot Die</i> a 130 °C com a formulação F56 filtrada no final da sua preparação, com um caudal de 2 mL·min <sup>-1</sup> e com uma velocidade de deslocamento do substrato de 0,8 m·min <sup>-1</sup> . As amostras 1, 2 e 3 foram retiradas da parte inicial, do meio e da parte final do filme, respetivamente. ....	58
<b>Fig.33</b> - Micrografias dos filmes finos de PEDOT:PSS processados através da técnica de <i>Slot Die</i> com a formulação comercial e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação. Os respetivos filmes foram processados com as formulações: (A) comercial, (B) F5, (C) F38, (D) F52, (E) F54, (F) F56 e (G) F58. Escala: 100 µm. ....	60
<b>Fig.34</b> - Micrografias dos filmes finos de PEDOT:PSS processados através da técnica de <i>Slot Die</i> com a formulação comercial e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação, que foram submetidos a ensaios de resistência ao dano por flexão. Os respetivos filmes foram processados com as formulações: (A) comercial, (B) F5, (C) F54 e (D) F56. Escala: 100 µm. ....	60
<b>Fig.35</b> - Imagem de AFM do filme fino de PEDOT:PSS processado, através da técnica de <i>Slot Die</i> , com a formulação comercial em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita. ....	61
<b>Fig.36</b> - Imagem de AFM do filme fino de PEDOT:PSS processado, através da técnica de <i>Slot Die</i> , com a formulação F5 desenvolvida com filtração no final da sua preparação em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita. ....	62
<b>Fig.37</b> - Imagem de AFM do filme fino de PEDOT:PSS processado, através da técnica de <i>Slot Die</i> , com a formulação F38 desenvolvida com filtração no final da sua preparação em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita. ....	62

<b>Fig.38</b> - Imagem de AFM do filme fino de PEDOT:PSS processado, através da técnica de <i>Slot Die</i> , com a formulação F52 desenvolvida com filtração no final da sua preparação em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita. ....	63
<b>Fig.39</b> - Imagem de AFM do filme fino de PEDOT:PSS processado, através da técnica de <i>Slot Die</i> , com a formulação F54 desenvolvida com filtração no final da sua preparação em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita. ....	63
<b>Fig.40</b> - Imagem de AFM do filme fino de PEDOT:PSS processado, através da técnica de <i>Slot Die</i> , com a formulação F56 desenvolvida com filtração no final da sua preparação em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita. ....	64
<b>Fig.41</b> - Imagem de AFM do filme fino de PEDOT:PSS processado, através da técnica de <i>Slot Die</i> , com a formulação F58 desenvolvida com filtração no final da sua preparação em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita. ....	64
<b>Fig.42</b> - Micrografias da caracterização por SEM dos filmes finos de PEDOT:PSS processados, através da técnica de <i>Slot Die</i> , com a formulação comercial e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação com $R_{sq}$ mais baixa. Os respetivos filmes foram processados com as formulações: (A) comercial, (B) F5, (C) F54 e (D) F56. ....	66
<b>Fig.43</b> - Diagrama esquemático das principais conclusões obtidas neste trabalho relativamente à caracterização das formulações e filmes finos de PEDOT:PSS e aos parâmetros de processamento de filmes finos pela técnica de <i>Slot Die</i> . ....	69

## Lista de abreviaturas

AFM - Microscopia de Força Atómica

AZO - Óxido de zinco dopado com alumínio

CTAB - Brometo de Hexadeciltrimetilamónio

DEG - Dietilenoglicol

DMSO - Dimetilsulfóxido

EDOT - Etilenodioxítiofeno

EG - Etilenoglicol

GPE - Polieletrólito parasita

HPE - Polieletrólito hospedeiro

IPA - Isopropanol

ITO - Óxido de estanho dopado com índio

LCP - Adaptador de baixa viscosidade

OLEDs - Díodos Emissores de Luz

OPVs - Células Fotovoltaicas Orgânicas

PEDOT - Poli(3,4-etilenodioxítiofeno)

PEDOT:PSS - Poli(3,4-etilenodioxítiofeno):Poli(estirenosulfonato)

PET - Polietileno Tereftalato

Pluronic F-127 - Poli(etilenoglicol)-bloco-poli(propilenoglicol)-bloco-poli(etilenoglicol)

PSS - Ácido poliestirenosulfónico

SEM - Microscopia Eletrónica de Varrimento

TCOs - Óxidos condutores transparentes

Triton X-100 - (4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)-polietilenoglicol

$\gamma$  - Tensão superficial

$\theta$  - Ângulo de contacto

$l$  - Comprimento

$V$  - Tensão

$R$  - Resistência

$I$  - Corrente

$\alpha$  - Grau de dissociação

$c$  - Concentração

$\rho$  - Resistividade

$\sigma$  - Condutividade

$R_{sq}$  - Resistência de folha

$d$  - Espessura

$\mu$  - Viscosidade

$T$  - Transmitância

$A$  - Absorvância

$\varepsilon$  - Absortividade molar

$I_0$  - Intensidade de luz incidente

$I$  - Intensidade de luz transmitida

$\rho$  - Densidade

$R_a$  - Rugosidade média aritmética

$R_q$  - Rugosidade média quadrática



# 1. Introdução

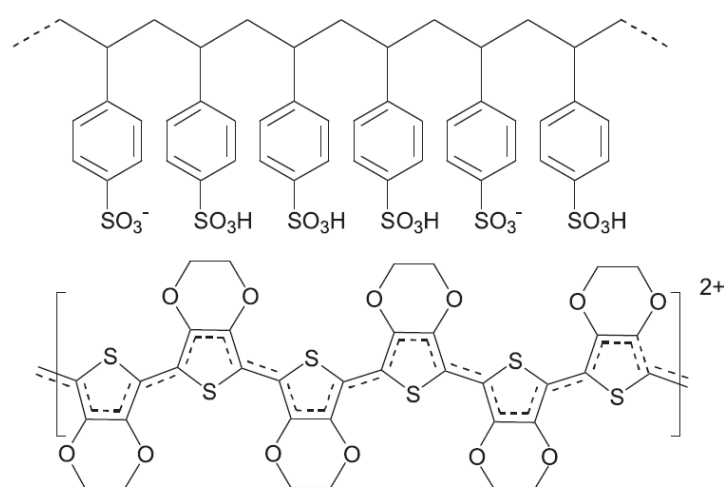
## 1.1. PEDOT:PSS e suas aplicações

Os polímeros condutores orgânicos têm atualmente um grande interesse na indústria eletrónica devido às suas boas propriedades óticas e elétricas, baixo custo, boa estabilidade ambiental e fácil processabilidade em substratos flexíveis e não flexíveis. De entre os polímeros condutores amplamente utilizados, os polímeros hetero-aromáticos e seus derivados tal como polifenilenos, polipirroles, politiofenos têm a vantagem de não serem tóxicos e possuírem boas propriedades físico-químicas [1].

Em particular, o politiofeno PEDOT (poli(3,4-etilenodioxitiofeno)), tem sido muito bem sucedido na área da eletrónica impressa dada a sua elevada condutividade, sendo por isso um dos materiais mais comercializados e utilizados em dispositivos optoeletrónicos, tais como células solares, díodos emissores de luz e revestimentos anti-estáticos [1-3]. Contudo, o PEDOT no seu estado neutro ou não dopado é insolúvel em todos os solventes comuns e muito instável, oxidando-se rapidamente em contacto com o ar, como tal é muito difícil o seu processamento [4]. No entanto, quando o PEDOT é polimerizado quimicamente por imersão do seu monómero, EDOT (etilenodioxitiofeno) numa solução de polieletrólito na presença do eletrólito PSS (ácido poliestirenosulfónico), obtém-se uma dispersão aquosa de PEDOT:PSS (poli(3,4-etilenodioxitiofeno):poli(estirenosulfonato)), originando-se assim um sistema polimérico estável e fácil de ser processado [4].

O PEDOT:PSS é um polímero condutor conjugado que tem sido amplamente utilizado em dispositivos eletrónicos, tais como células solares orgânicas, condensadores, díodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) e sensores [5]. As dispersões de PEDOT:PSS são também um material favorável para estudos biológicos devido à sua biocompatibilidade e correspondente aplicação em eléctrodos biocompatíveis em bio-dispositivos [6]. No entanto, apesar de ser um polímero de elevado interesse comparativamente a outros polímeros condutores, devido ao facto de ter uma elevada transparência na região do visível, elevada estabilidade em contacto com o ar e elevada flexibilidade, a sua condutividade é insuficiente para muitas aplicações [7]. Assim, devido à baixa condutividade dos filmes finos de PEDOT:PSS, em células solares orgânicas, a resistividade dos respetivos filmes é extremamente elevada originando um fraco desempenho do dispositivo. Como tal, por forma a obter-se um melhor desempenho é necessário efetuar algumas modificações na formulação de PEDOT:PSS, com o intuito de reduzir a resistividade. Para esse propósito,

normalmente é efetuada uma dopagem com aditivos apropriados e um posterior tratamento térmico. Alguns investigadores consideram o tratamento térmico como uma forma de remover a água residual, enquanto outros crêem que o tratamento térmico é um processo crucial para atingir determinadas morfologias, elevada transmitância ótica e elevada condutividade. Para além do tratamento térmico, também tem sido verificado que o tratamento com solventes de elevado ponto de ebulição pode facilitar o inchamento e a agregação de partículas coloidais ricas em PEDOT, melhorando assim as propriedades de PEDOT:PSS [5,8].



**Fig.1** - Representação da estrutura química do polímero condutor poli(3,4 etilenodioxítiofeno):poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) [8].

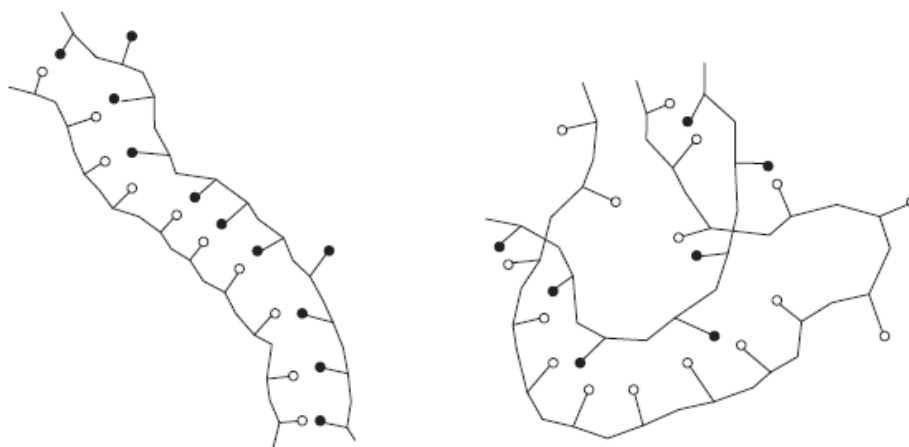
## 1.2. Dispersão de PEDOT:PSS

O PSS (ácido poliestirenosulfónico) foi o primeiro polímero a ser utilizado para um complexo de polieletrólito com o PEDOT em 1990 e permaneceu na indústria desde então. O PSS é comercialmente produzido numa grande escala de pesos moleculares com diferentes polidispersibilidades. O PEDOT tornou-se um polímero condutor bastante utilizado devido à possibilidade de facilmente se dispersar num solvente. Juntamente com o PSS como contra-íão, pode ser preparado um complexo de polieletrólito com o qual pode ser obtida uma dispersão aquosa estável, que é produzível em escala industrial e passível de ser utilizada em diversas técnicas de deposição/impressão [2].

### 1.2.1. Complexos de polieletrólitos

Os complexos de polieletrólitos são tipicamente formados por soluções aquosas de misturas de polianiões e policatiões. Para a maioria dos complexos de polieletrólitos, o solvente usado é a água, devido ao facto de ser facilmente acessível, não ser tóxica e ter uma elevada constante dielétrica que promove a dissolução de polieletrólitos [2].

O emparelhamento da maior parte dos grupos polares de uma macromolécula, com grupos de carga oposta de outra macromolécula, origina um arranjo do tipo escada. Este tipo de arranjo é encontrado particularmente em soluções diluídas e nos casos em que o espaçamento dos grupos carregados ao longo da cadeia é semelhante para ambos os polieletrólitos. Além disso, o arranjo do tipo escada é encontrado quando são usados polieletrólitos com elevada diferença de peso molecular. Em comparação, o designado arranjo do tipo *scrambled egg*, baseia-se nas interações aleatórias entre grupos polares de uma macromolécula e vários outros grupos polares de muitas outras cadeias de polímero, desordenadas a nível molecular e supramolecular. É também possível a ocorrência de variações graduais ordenadas do tipo escada para desordenadas do tipo *scrambled egg* [2].



**Fig.2** - Ilustração de um arranjo do tipo escada à esquerda e de um arranjo do tipo *scrambled egg* à direita de um complexo de polieletrólitos [2].

As soluções que contêm quantidades estequiométricas de polianiões e policatiões, de acordo com a equação:

$$[c_{\text{pos}}]\alpha_{\text{pos}} = [c_{\text{neg}}]\alpha_{\text{neg}} \quad (1)$$

em que  $[c_{\text{pos}}]$  e  $[c_{\text{neg}}]$  correspondem à concentração do policatião e polianião, respetivamente, e  $\alpha_{\text{pos}}$  e  $\alpha_{\text{neg}}$  ao grau de dissociação do policatião e do polianião,

respetivamente, geralmente originam a precipitação de ambas as espécies. Isto é devido ao facto de existir uma triagem mútua dos grupos polares e uma perda da solubilidade global. Contudo, quando polianióes e policatiões são misturados em proporções não estequiométricas podem formar-se complexos solúveis. Estes complexos de polieletrólitos são encontrados na forma de partículas discretas de gel em meio aquoso. Para complexos de polieletrólitos não estequiométricos, o componente maior pode também ser descrito como polieletrólito hospedeiro (HPE), enquanto que o componente menor, de carga oposta, pode ser descrito como polieletrólito parasita (GPE). O GPE junta-se às unidades de repetição do HPE através de interações eletrostáticas, formando assim uma rede. Para a formação de partículas solúveis é vantajoso que o HPE consista num material de elevado peso molecular e o GPE consista num material de baixo peso molecular. Além disso, é também vantajoso para um complexo de polieletrólitos estável se pelo menos um dos polieletrólitos possuir grupos iónicos fracos. Os complexos de polieletrólitos são tipicamente encontrados na forma de partículas de gel, sendo também descritos como partículas de microgel. O termo gel é geralmente usado para descrever uma estrutura de polímeros reticulada química ou fisicamente, fortemente "inchada" devido à absorção de um solvente. Os géis mostram pouca deformação devido à pressão hidrostática, mas forte deformação por energia de cisalhamento. As partículas de gel na dispersão do complexo de polieletrólitos são partículas discretas. Encontra-se reportada na literatura, que as partículas de um complexo de polieletrólitos se apresentam muito dispersas no solvente e que são praticamente esféricas [2].

As secções onde as cargas estão neutralizadas devido à formação do complexo HPE-GPE são menos hidrofílicas e localizam-se no centro do complexo dos polieletrólitos. Por outro lado, o HPE é encontrado do lado externo, na forma de cadeia e entrelaçada, formando uma proteção à volta das partículas de gel. Este excesso do componente que se encontra em maior quantidade, resulta numa repulsão eletrostática entre as partículas, estabilizando-as contra um processo de coagulação. O excesso de quantidade de HPE necessário para uma dispersão estável não é universal, dependendo dos polieletrólitos individuais. Tipicamente, alguns dos HPE são também encontrados como polímero livre em solução, enquanto que o GPE se encontra completamente inserido nas partículas [2].

## 1.2.2. Síntese do PEDOT:PSS

O PSS é comercialmente produzido numa larga gama de pesos moleculares com diferentes polidispersibilidades. Na sequência da sua disponibilidade comercial e solubilidade em água, o PSS forma filmes duradouros e não mostra absorção na região do visível, originando filmes transparentes. O grupo ácido sulfónico é fortemente ácido e muito polar [2].

O PSS como um contra-íão do PEDOT é sempre usado em excesso, ou seja, é um polieletrólito hospedeiro (HPE). A razão molar de grupos tiofeno para grupos de ácido sulfónico em dispersões de PEDOT:PSS está compreendida entre 1:1,9 a 1:15,2, correspondendo a um intervalo de porções em peso de 1:2,5 até 1:20 [2].

A deslocalização da carga positiva no polímero PEDOT torna-o num grupo polar fraco. O diferente espaçamento de cargas em PEDOT comparado com o PSS, faz presumir que a estrutura do PEDOT:PSS é do tipo *scrambled egg* e que um emparelhamento de cargas conforme exigido no tipo escada não é possível [2].

Embora a maioria dos estudos em complexos de polieletrólitos tenha sido realizada por mistura dos dois tipos de polieletrólitos, tal abordagem não é possível para o complexo PEDOT:PSS. À semelhança da maioria dos polímeros conjugados carregados, o polímero PEDOT não é solúvel em qualquer solvente. Assim, a sua síntese necessita de ser realizada na presença do PSS de modo a que o complexo polieletrólito seja formado *in situ* com o aumento da cadeia do polímero. Este requisito constitui uma forte limitação na análise de PEDOT uma vez que uma cadeia catiónica de PEDOT pode apenas ser obtida em combinação com um polianião adequado para originar um complexo de polieletrólito [2].

O complexo PEDOT:PSS é sintetizado com utilização da água como solvente, dado que a água é inerte à maioria dos agentes de oxidação ou redução, é altamente polar e é um bom solvente para o PSS. No entanto, é um solvente fraco para o monómero EDOT uma vez que a sua solubilidade na presença de PSS aumenta com a temperatura [2].

Esta mistura de polímeros, em que o PEDOT se encontra no seu estado oxidado, tem demonstrado ser um sistema polimérico estável e de fácil processamento. A carga extra induzida por dopagem é deslocalizada sobre várias unidades monoméricas adjacentes provocando uma mudança de densidade eletrónica nos átomos de enxofre

no PEDOT, originando assim mudanças na energia de ligação na orbital do enxofre (2p) [4].

Na dispersão de PEDOT:PSS, as cadeias de polímero adaptam-se provavelmente numa conformação em novelo aleatório. Quando um substrato é revestido por esta dispersão forma-se um filme fino de polímero, com partículas constituídas por novelos conjugados de polímero dopado. Uma vez que as cadeias de PSS consistem tipicamente em algumas centenas de unidades monoméricas, as partículas de polímero são provavelmente formadas por novelos aleatórios de PSS com cadeias de PEDOT ionicamente ligadas ao longo deles, e o espaço entre as partículas é constituído por excesso de PSS. Assim, a morfologia dos filmes de PEDOT:PSS é uma característica interessante para ser analisada, especialmente tendo em conta o importante papel desempenhado pela granularidade e desordem na condução dos polímeros conjugados [4].

### 1.3. Propriedades de PEDOT:PSS

O facto de PEDOT:PSS ter uma baixa condutividade e, por conseguinte, os seus filmes apresentarem elevada resistividade, origina um fraco desempenho dos dispositivos eletrónicos impressos. Deste modo, existe uma necessidade de melhorar as suas propriedades. A melhoria das propriedades de PEDOT:PSS tem sido explicada em termos de mudanças conformacionais das cadeias de PEDOT causadas pela blindagem das atrações colômbicas entre o PEDOT e o PSS. Uma das abordagens que tem sido efetuada para melhorar as suas propriedades é a mistura de um solvente orgânico (tal como metanol, etanol, isopropanol, acetonitrilo, acetona ou tetrahidrofurano) e água, a elevadas temperaturas. Contudo, estes estudos revelam que a melhoria das propriedades de PEDOT:PSS depende da composição da mistura, da constante dielétrica do solvente orgânico e da temperatura de tratamento do solvente. Este comportamento foi explicado através da solvatação preferencial do PSS pela água por ser um componente hidrofílico e do PEDOT pelo solvente orgânico pelo facto de ser hidrofóbico, ocorrendo assim uma segregação de fase dos dois polímeros e uma transição conformacional de novelo para bastonete (conformação linear) no PEDOT [8].

### 1.3.1. Deposição de PEDOT:PSS

A dispersão aquosa de PEDOT:PSS é passível de ser impressa/depositada por diversas técnicas de impressão. De modo a obter-se filmes finos uniformes através de técnicas de impressão, pode ser utilizadas técnicas tais como *Slot Die*, *knife-over-edge*, *doctor blade*, barra de Mayer (*bar coating*), *Spin Coating*, *electrospinning* e pulverização (*spray*). Com a finalidade de obter filmes finos de PEDOT:PSS padronizados tipicamente utilizam-se técnicas tais como serigrafia (*screen printing*), jato de tinta (*inkjet*), flexografia (*flexography*), rotogravura (*rotogravure*) e offset (*offset printing*). Também têm sido realizadas outras formas de deposição padronizada de PEDOT:PSS, através da modificação das propriedades de molhagem da superfície por introdução de técnicas de *etching* tais como foto-litografia e laser [2].

As dispersões de PEDOT:PSS, em estado neutro ou não dopado, têm que ser ajustadas para atender aos requisitos da técnica de impressão/deposição específica e para a obtenção de filmes uniformes. Algumas das propriedades importantes que determinam a qualidade do filme são a viscosidade, a tensão superficial e a adesão ao substrato. Estas propriedades variam para diferentes tipos de dispersões de PEDOT:PSS, uma vez que se diferenciam em parâmetros tais como o teor de sólido presente (ou seja, a razão entre PEDOT e PSS), a distribuição das partículas de gel ou a presença de aditivos solúveis ou dispersíveis em água, tais como, tensioativos, estabilizadores e agentes de reticulação ou polímeros inertes como ligantes [2].

Uma das técnicas mais utilizadas ao nível de desenvolvimento fundamental para a deposição de dispersões de PEDOT:PSS é o *spin coating*, uma vez que tem provado ser uma técnica que possibilita a obtenção de filmes finos uniformes. Assim, garante-se uma relação de transmitância/conductividade elétrica bastante indicadora do que se poderá obter utilizando outras técnicas de impressão/deposição [2, 4]. A utilização desta técnica no desenvolvimento de novas formulações de PEDOT:PSS permite uma diminuição considerável dos custos associados de material, uma vez que para cada deposição são apenas necessários alguns microlitros de solução.

### 1.3.2. Filmes de PEDOT:PSS

Os filmes de PEDOT:PSS desenvolvidos em substratos ultra-finos flexíveis têm sido recentemente incorporados como ânodos transparentes em células solares orgânicas, convertendo a energia solar em corrente elétrica de forma tão eficiente como as

células baseadas em óxidos metálicos [9]. Contudo, os filmes de PEDOT:PSS afetam o desempenho dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos tendo em conta a sua espessura, a temperatura utilizada durante o seu tratamento térmico e a irradiação de luz UV [10].

Tendo em conta o elevado interesse nos dispositivos eletrónicos flexíveis é de extrema importância otimizar a capacidade do PEDOT:PSS nos filmes finos para melhorar os seus componentes óticos e elétricos [11].

Os filmes finos de PEDOT:PSS são tipicamente processados a temperaturas acima dos 100 °C por alguns segundos após o substrato ser revestido. Uma grande vantagem dos filmes de PEDOT:PSS é a sua estabilidade térmica [2]. Em contraste com muitos outros polímeros conjugados altamente condutores, o PEDOT exibe uma condutividade muito estável. Contudo, como todos os compostos de carbono, polímeros do tipo PEDOT podem degradar-se, especialmente quando expostos em contacto com o ar, originando a sua oxidação, e em contacto com a luz UV. O ataque do átomo de enxofre do anel tiofeno produzirá estruturas de sulfóxido e de sulfona não condutoras, considerando que o ataque no carbono- $\alpha$  próximo ao enxofre do anel tiofeno produzirá um grupo hidroxilo que se reorganiza posteriormente [2]. Para manter a condutividade dos filmes de PEDOT:PSS ao longo do tempo deve ser evitada a sua exposição à luz ultravioleta e ao oxigénio bem como a temperaturas acima dos 70 °C [2]. Por esse motivo, o uso dos filmes de PEDOT:PSS é bastante limitado em aplicações exteriores sendo necessário o seu devido encapsulamento. As formulações comerciais de PEDOT:PSS são bastante estáveis devido ao facto de conterem aditivos que permitem uma estabilização da formulação durante períodos alargados de "*shelf time*" [2].

Comparativamente com outros polímeros que contêm grupos de ácido sulfónico, o PEDOT:PSS é fortemente higroscópico e pode absorver humidade quando manuseado em condições ambiente. Os 15%, em massa, de água perdida do PEDOT:PSS após o tratamento térmico, podem ser atribuídos à água absorvida. A cinética da água absorvida depende da geometria da amostra e do nível de humidade. Os filmes finos de PEDOT:PSS com uma espessura até cerca de 100 nm absorvem humidade do ambiente quase instantaneamente. A água absorvida pelos filmes levará a um aumento da sua espessura e esse aumento é especialmente verificado nos filmes com um elevado conteúdo de PSS, podendo atingir até 30% da espessura inicial do filme. A capacidade de alterar as dimensões do filme por alteração do teor de



água nos filmes foi impulsionado por Okuzaki et al. para utilizar o PEDOT:PSS como um polímero atuador eletro-ativo [2].

As propriedades mecânicas de PEDOT:PSS têm sido investigadas através de testes de resistência à tração dos filmes do respetivo polímero, efetuando-se uma análise comparativa das propriedades mecânicas, óticas e elétricas dos filmes de polímero PEDOT:PSS e típicos condutores transparentes mais comumente utilizados como óxidos metálicos condutores transparentes (TCOs). Através destes estudos, tem-se verificado que os filmes poliméricos condutores constituem uma alternativa válida a TCOs, apresentando melhor desempenho em termos de flexão e tração mecânica, e desempenhos similares em termos de transparência no espectro do visível [2]. No entanto, é ainda necessário otimizar as propriedades elétricas (condutividade do material) de forma a que se apresentem figuras de mérito comparáveis, sendo que os TCOs apresentam figuras de mérito mais apropriadas para aplicações em dispositivos eletrónicos flexíveis.

Os filmes de PEDOT:PSS são predominantemente amorfos, excetuando para uma pequena extensão com ordem estrutural, mesmo quando são adicionados solventes com elevado ponto de ebulição para alterar a morfologia do filme e melhorar a sua condutividade. Este facto deve-se às propriedades do PSS, pois os filmes de PEDOT polimerizado *in situ*, que não contém PSS, exibem ordem cristalina com estruturas fibrilosas [2].

Entre o PEDOT e o PSS não ocorre segregação de fase a escala microscópica em filmes secos, uma vez que a mistura é homogênea mesmo a escala nanométrica [2]. Contudo, foi observada a existência de segregação de fase em filmes finos uniformes de PEDOT:PSS depositados por *spin coating* em substratos de vidro, tendo-se verificado que o PSS segrega à superfície para formar uma fase enriquecida em PSS. Esse enriquecimento de PSS na superfície dos filmes foi investigado por espectroscopia de fotoeletrões, através da qual se verificou a ocorrência de variações na razão entre PSS e PEDOT, concluindo-se assim que os filmes de PEDOT:PSS exibem uma superfície um pouco rugosa devido ao facto da distribuição das espécies de PEDOT e PSS não ser uniforme [2]. Em estudos realizados para filmes de PEDOT:PSS com diferentes proporções dos componentes PEDOT e PSS por dispersão de neutrões de pequeno ângulo, também se observou que a quantidade de PSS na superfície do filme está enriquecida em relação à parte interna do filme. Com o aumento da concentração de PSS no filme esta separação de fase torna-se mais pronunciada, efeito este que será uma consequência de um aumento de quantidade

de PSS livre não incorporado no complexo iónico PEDOT:PSS. A extensão da região enriquecida com PSS pode ser controlada por condições de aquecimento, especialmente pelo tempo do tratamento térmico [2]. A rugosidade da superfície dos filmes de PEDOT:PSS também tem sido analisada através de microscopia de força atómica [2].

A rugosidade da superfície depende da proporção em massa de PEDOT e de PSS e também da distribuição específica dos tamanhos das partículas de gel. O PEDOT:PSS forma partículas de gel na dispersão aquosa. Como regra geral, a suavidade da superfície dos filmes pode aumentar com a diminuição do tamanho médio das partículas de gel [2]. O modelo morfológico das propriedades da parte interna dos filmes de PEDOT:PSS, proposto por Nardes et al., provém da morfologia de PEDOT:PSS em solução, onde são formadas partículas de gel com uma camada externa rica em PSS. Quando estas partículas de gel em forma de esferas são secas para formar um filme, a sua estrutura original é mantida, mas devido a uma contração predominante na direção vertical, elas ficam em forma de disco, exibindo assim regiões ricas em PSS nas áreas de contacto. As regiões enriquecidas em PSS são regiões com uma condução elétrica fraca devido à ausência de locais de transporte de carga de PEDOT e, conseqüentemente, formam barreiras de carga energética. Deste modo, as partículas enriquecidas com PSS limitadas entre os discos encontram-se em maior densidade em paralelo à superfície do substrato [2].

### 1.3.3. Estado eletrónico

O monómero de PEDOT, EDOT, é um líquido transparente que absorve radiação eletromagnética a um comprimento de onda de 260 nm. Os desvios máximos de absorção diminuem consideravelmente a energia do fóton quando o sistema  $\pi$  de EDOT é estendido à formação de dímeros e oligómeros superiores, para os quais a conjugação é estendida entre 3 e 6 unidades de monómero EDOT. Para além das cargas dopadas, que podem gerar tanto iões radicais como dicatiões e produzir uma mudança significativa da absorção batocrómica, identificou-se também que os oligómeros neutros formam oligo-EDOT protonado. Uma longa conjugação do comprimento da molécula produz uma estreita diferença de energia entre a menor orbital molecular ocupada e desocupada, um efeito que tem sido observado em muitos sistemas tiofeno e entendido com base em cálculos teóricos das orbitais moleculares. Os oligo-EDOT representam um sistema modelo para sistemas  $\pi$  deslocalizados sem

perturbações devido à sua geometria quase planar. A rotação entre os anéis tiofeno é dificultada devido à interação de estabilização entre os átomos de oxigénio e enxofre dos anéis adjacentes [2]. Apesar do espectro de absorção do PEDOT polimerizado quimicamente poder resultar de várias espécies químicas presentes, a principal contribuição deriva de oligómeros oxidativamente carregados consistindo em 5 a 15 unidades monoméricas [2]. A absorção de PEDOT:PSS é quase idêntica à absorção do PEDOT quimicamente polimerizado sem PSS e a adição de aditivos como solventes de elevado ponto de ebulição não afetará significativamente as propriedades óticas, embora a condutividade seja melhorada em várias ordens de grandeza [2].

O espectro de absorção do PEDOT:PSS depende fortemente do estado de oxidação do PEDOT. A conversão completa ocorre entre os estados neutros e oxidados sem reações secundárias. O polímero parcialmente neutralizado absorve fortemente na região do visível, enquanto que o PEDOT na sua forma oxidada é quase transparente nesta região. A elevada transparência dos filmes de PEDOT:PSS na extensão do espectro visível faz com que estes filmes tenham um elevado interesse como candidatos para elétrodos poliméricos transparentes [2].

#### 1.3.4. Propriedades elétricas

O PEDOT:PSS é um polímero intrinsecamente condutor, cuja carga transportada provém dos transportadores de carga livre. Os anéis tiofeno formam um sistema  $\pi$  conjugado fortemente dopado, devido à reação de polimerização oxidativa desencadeada por uma rede de radicais de carga positiva livre por 3 a 4 anéis tiofeno criados. O PSS não contribui diretamente para o transporte de carga, mas atua como um modelo para manter o PEDOT no estado disperso e fornecer propriedades ao filme formado. O balanço de cargas dos grupos sulfonato dissociados do catião PEDOT origina um sal estável. Como o catião e o anião se assemelham a iões poliméricos não ocorre uma dissociação completa [2].

A condutividade das camadas de PEDOT:PSS é normalmente determinada através de filmes finos impressos sobre um substrato não condutor. A resistência de folha,  $R_{sq}$ , pode ser medida pelo método de quatro pontas ou de duas pontas. A resistividade ou a sua inversa, a condutividade, podem ser determinadas através da seguinte expressão,

$$\rho = \sigma^{-1} = R_{sq} \times d \quad (2)$$

sendo  $\rho$  a resistividade,  $\sigma$  a condutividade e  $d$  a espessura da camada [2].

A condutividade dos filmes pode ser alterada por modificação da proporção de PEDOT a PSS, uma vez que a composição química determina a densidade de carga transportada por locais de PEDOT [2]. A distribuição das partículas de gel de PEDOT:PSS em solução determina a morfologia dos filmes finos e consequentemente determina a sua condutividade [2]. Apesar de estar já demonstrado que os segmentos dos polímeros conjugados são preferencialmente formados por locais eletrónicos ativos, devido à sua capacidade em se oxidarem e de se reduzirem, o mecanismo de transporte de carga em PEDOT:PSS ainda não é totalmente conhecido [2].

Por outro lado, apesar de já terem sido realizados inúmeros estudos com o intuito de se melhorar as propriedades elétricas das formulações de PEDOT:PSS comercialmente disponíveis, continua ainda a ser um desafio obter-se um bom compromisso entre a condutividade e a transmitância, juntamente com uma boa processabilidade [8].

## 1.4. Âmbito e objetivo deste trabalho

Os dispositivos optoeletrónicos, tais como díodos emissores de luz (OLEDs) e células fotovoltaicas (OPVs) são desenvolvidos utilizando-se filmes finos de elétrodos transparentes. Em particular, são utilizados óxidos metálicos condutores transparentes (TCOs), tais como o óxido de zinco dopado com alumínio (AZO) e óxido de estanho dopado com índio (ITO), os quais proporcionam um aumento da condutividade nas camadas ativas dos dispositivos. No entanto, os TCOs apresentam desvantagens, pois têm um elevado custo para aplicações num processo rolo a rolo e também elevada rigidez. A rigidez afeta a sua aplicação em dispositivos eletrónicos flexíveis, que são considerados como dispositivos eletrónicos de última geração. Quando são depositados sobre substratos flexíveis a fragilidade dos óxidos de metal origina fissuras no filme quando o substrato é dobrado provocando falhas no dispositivo [12, 13].

Tendo em conta todos estes factos, existe uma elevada procura por filmes finos de baixo custo e transparentes, com elevada condutividade e elevada flexibilidade mecânica. Os materiais que têm despertado grande interesse na indústria eletrónica para este fim, são os polímeros orgânicos condutores, devido ao facto de possuírem boas propriedades óticas e elétricas, baixo custo, boa estabilidade ambiental e

também por terem facilidade em serem processados tanto em substratos flexíveis como em não flexíveis [1, 13].

O polímero orgânico condutor que emergiu como um polímero condutor promissor para substituir os TCOs na aplicação de dispositivos optoeletrónicos é o PEDOT:PSS. O PEDOT:PSS tem diversas vantagens, tais como, elevada transparência na região do visível, elevada flexibilidade mecânica e uma boa estabilidade térmica. Contudo, os filmes processados a partir de uma solução aquosa de PEDOT:PSS têm baixa condutividade, o que origina um fraco desempenho dos dispositivos [13]. Deste modo, torna-se crucial melhorar as suas propriedades elétricas.

Tendo em conta estes aspetos, este trabalho tem como objetivo desenvolver e otimizar dispersões aquosas de PEDOT:PSS, de forma a melhorar posteriormente as propriedades elétricas em filme de polímero, ou seja, aumentar a sua condutividade. As dispersões serão utilizadas no processamento de filmes finos de PEDOT:PSS em substrato flexível (PET), através da tecnologia de *Slot Die*, a qual permite a impressão de substratos num sistema rolo-a-rolo. Para esse efeito, pretende-se desenvolver dispersões aquosas de PEDOT:PSS utilizando solventes orgânicos e tensioativos em diferentes proporções, com o intuito de melhorar a condutividade de PEDOT:PSS e a adesão ao substrato PET.

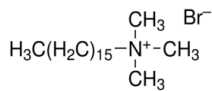
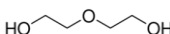
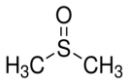
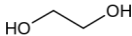
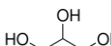

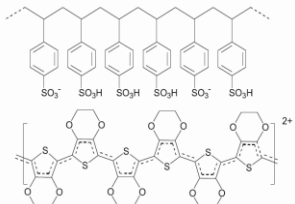
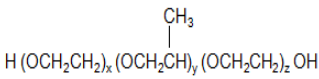
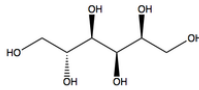
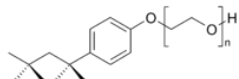
## 2. Secção Experimental

Nesta secção, apresentam-se os compostos utilizados no desenvolvimento das formulações e na caracterização do substrato PET. Também irá ser apresentada uma breve descrição das técnicas utilizadas na caracterização do substrato, das formulações e dos filmes, bem como as técnicas utilizadas no fabrico dos filmes. Será também descrito o procedimento seguido para o desenvolvimento das formulações, para o processamento dos filmes através das técnicas de *Spin Coating* e de *Slot Die*, e ainda a caracterização realizada às formulações, aos filmes e ao substrato.


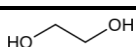
### 2.1. Materiais

Os compostos utilizados no desenvolvimento das formulações e na determinação da energia de superfície do substrato PET encontram-se presentes na Tabela 1 e na Tabela 2, respetivamente. As características do substrato PET utilizado encontram-se na Tabela 3.

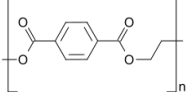
**Tabela 1** - Compostos utilizados no desenvolvimento das formulações de PEDOT:PSS.

Composto	Estrutura Molecular	Marca	Pureza / %
CTAB		SIGMA-ALDRICH	≥ 99
Dietilenoglicol		MERCK	≥ 99
Dimetilsulfóxido		MERCK	≥ 99,9
Etilenoglicol		SIGMA-ALDRICH	≥ 99
Glicerol		SIGMA-ALDRICH	≥ 99,5
Isopropanol		Normapur	p.a.
PEDOT:PSS Dry		Agfa-Gevaert N. V.	-
Pluronic F-127		SIGMA-ALDRICH	-
Sorbitol		AMRESKO	Elevado grau de pureza
Triton X-100		MERCK	-

**Tabela 2** - Compostos utilizados na determinação da energia de superfície do substrato PET.

Composto	Estrutura Molecular	Marca	Pureza / %
Diiodometano		SIGMA-ALDRICH	99
Etilenoglicol		SIGMA-ALDRICH	≥ 99

**Tabela 3** - Caraterísticas do substrato PET.

Substrato	Estrutura Molecular	Marca	Espessura / $\mu\text{m}$
PET		Hostaphan® GN 4660	75

## 2.2. Técnicas experimentais

Nesta subsecção será efetuada uma descrição das técnicas que foram utilizadas na caraterização do substrato, das formulações e dos filmes e também as utilizadas no processamento dos filmes finos de PEDOT:PSS.

### 2.2.1. Caraterização

#### 2.2.1.1. Viscosidade

A viscosidade ( $\mu$ , Pa·s) é uma medida da fluidez de um líquido. A medição da viscosidade permite estudar as propriedades de suspensões, tais como o tamanho e a forma das partículas, o grau de hidratação, o estado de agregação e de atrito, a rigidez das partículas e as forças que atuam entre as partículas. Quanto maior for a viscosidade, menos escoável é o fluido, o que significa que as moléculas dos líquidos mais viscosos interagem mais fortemente umas com as outras e portanto têm menor liberdade de movimento. A viscosidade é uma propriedade que influencia o regime hidráulico e o fenómeno de transporte. Esta propriedade é afetada pela temperatura e é definida pela razão entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento [14]. Para a realização da medição da viscosidade das formulações utilizou-se um viscosímetro rotacional da Fungilab.

#### 2.2.1.2. Tensão superficial

A tensão superficial é definida como o trabalho isotérmico, isobárico e reversível necessário para aumentar a área de uma superfície de uma quantidade unitária. A tensão superficial ( $\gamma$ ) é expressa como energia superficial por unidade de área, ou alternativamente, como força por unidade de comprimento.



A tensão superficial de polímeros pode ser dividida em duas componentes, polar ( $\gamma^p$ ) e dispersiva ( $\gamma^d$ ), para ter em conta o tipo de forças de atração nas interfaces. A composição química da superfície determina a contribuição relativa de cada componente para a tensão superficial. As forças atrativas (van der Waals e dispersão de London) são aditivas, devido ao facto das componentes da tensão superficial serem aditivas,  $\gamma = \gamma^p + \gamma^d$ . Neste trabalho as medições de tensão superficial foram realizadas utilizando-se a placa de Wilhelmy. O método da placa de Wilhelmy é geralmente aplicado a líquidos, especialmente quando a tensão superficial tem de ser medida durante um longo período de tempo. A placa de Wilhelmy é uma placa vertical, cujo perímetro é conhecido, e encontra-se acoplada a uma balança e submersa no líquido. A força total exercida na placa de Wilhelmy é medida por uma balança [15].

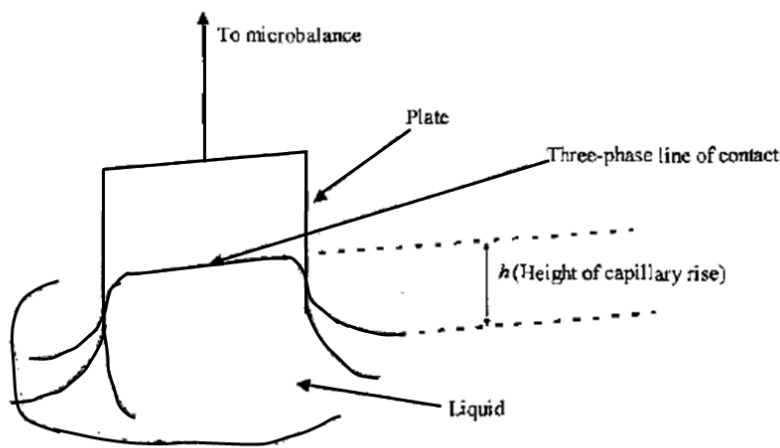


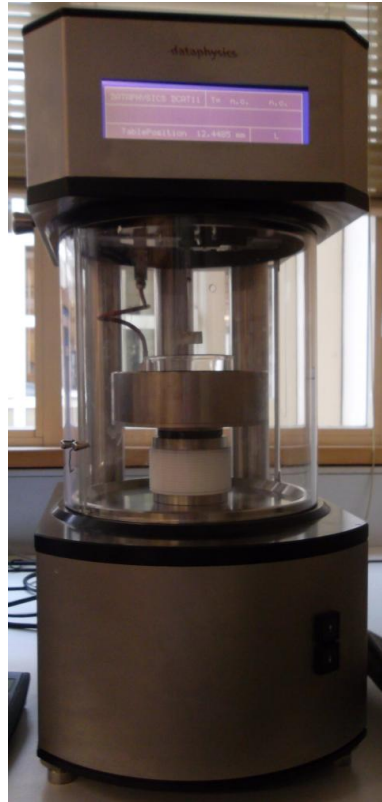
Fig.3 - Ilustração do método da placa de Wilhelmy [16].

A tensão superficial pode ser determinada pela substituição dos parâmetros da equação seguinte,

$$P_T = P_p + p\gamma + \rho ghA \quad (3)$$

sendo,  $P_T$  a força total sobre a placa,  $P_p$  o peso da placa,  $p$  o perímetro da placa,  $\gamma$  a tensão superficial,  $h$  altura acima ou abaixo do nível do líquido e  $A$  a área da secção transversal da placa [15].

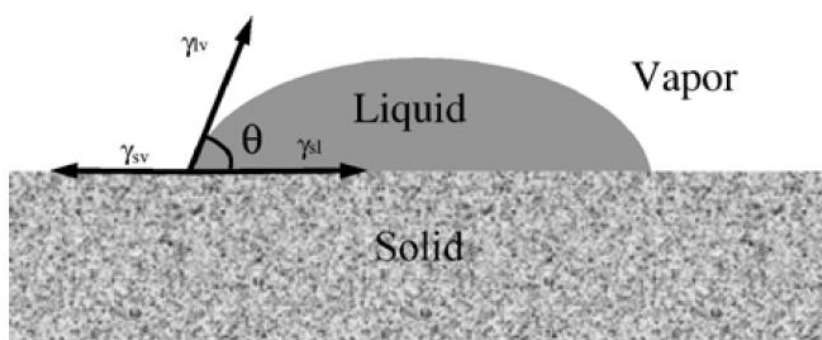
Para a caracterização das formulações por tensiometria utilizou-se o equipamento, da marca DataPhysics Instruments GmbH e modelo DCAT11.



**Fig.4** - Tensiómetro utilizado na medição da tensão superficial das formulações de PEDOT:PSS.

### 2.2.1.3. Ângulo de contacto e energia de superfície

O ângulo de contacto é um parâmetro útil para caraterizar a capacidade de molhagem superficial média de um material, mas a sua medição é complexa devido à rugosidade da superfície [17]. O ângulo de contacto de uma gota líquida numa superfície sólida é determinada por um equilíbrio mecânico sob a ação de três tensões interfaciais: a tensão superficial líquido-vapor,  $\gamma_{lv}$ , a tensão superficial sólido-vapor,  $\gamma_{sv}$  e a tensão interfacial sólido-líquido,  $\gamma_{sl}$  [18].



**Fig.5** - Esquema ilustrativo das três forças interfaciais ( $\gamma_{lv}$ : líquido-vapor,  $\gamma_{sv}$ : sólido-vapor,  $\gamma_{sl}$ : sólido-líquido) e do ângulo de contacto de uma gota num substrato sólido [18].

A relação de equilíbrio entre as três forças interfaciais é conhecida como a equação de Young que pode ser expressa da seguinte forma:

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (4)$$

onde  $\theta$  é o ângulo de contacto. As únicas quantidades que podem ser medidas na equação de Young são  $\gamma_{lv}$  e  $\theta$  [18].

A superfície de um sólido pode ser caracterizada pela sua energia de Gibbs de superfície. A energia de Gibbs de superfície por unidade de área, isto é, a tensão interfacial de um sólido não pode ser medida de um modo semelhante à de um líquido, devido à dificuldade causada pela formação irreversível da sua superfície [15]. A energia de superfície pode ser determinada por diferentes modelos teóricos por considerar as propriedades de molhagem conhecidas dos materiais selecionados como "líquidos modelo". Para determinar a energia de superfície dos materiais, são realizadas medições dos ângulos de contacto da superfície molhada por líquidos modelo específicos com propriedades pré-definidas, tais como, a tensão superficial, os seus componentes polares e dispersivos, bem como uma variedade de dador de eletrões e componentes aceitadores [19].

A caracterização das formulações através da medição dos seus ângulos de contacto e a do substrato através da medição da sua energia de superfície foram realizadas utilizando-se um medidor de ângulo de contacto da Dataphysics (Contact Angle System OCA) com uma câmara incorporada (High Speed Camera HS 3).



**Fig.6** - Instrumento utilizado na medição dos ângulos de contacto das formulações de PEDOT:PSS e na determinação da energia de superfície do substrato PET.

#### 2.2.1.4. Caraterização elétrica (método de duas pontas)

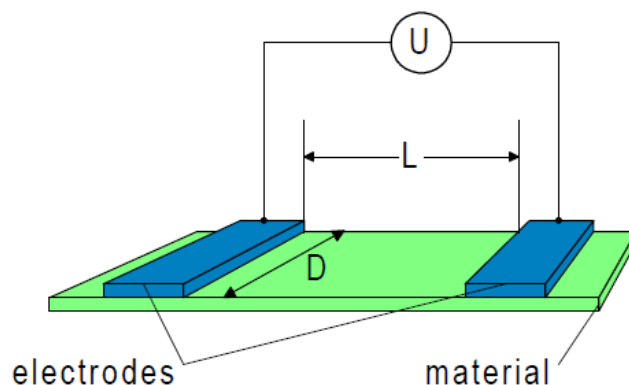
O comportamento elétrico e magnético dos filmes finos é de grande importância para aplicações na área da eletrónica. Na área da física do estado sólido, foi desenvolvida uma teoria para o transporte de carga, a conhecida lei de Ohm, expressa pela seguinte expressão:  $V = R \times I$ , onde  $V$  é a tensão,  $R$  a resistência e  $I$  a corrente [20].

A estrutura dos filmes finos pode variar de acordo com as condições de processamento. As descontinuidades existentes nos respetivos filmes influenciam os mecanismos de condução elétrica [20].

Um parâmetro importante na caraterização dos filmes finos é a medição da resistência de folha,  $R_{sq}$ , que é definida como sendo a resistência de superfície de um quadrado do material. A resistência de folha pode ser independente do tamanho do quadrado, como indicado na expressão

$$R_{sq} = \frac{l}{d \times l} \rho = \frac{\rho}{d} \quad (5)$$

onde  $l$  é o comprimento,  $d$  a espessura e  $\rho$  a resistividade do material [20].



**Fig.7** - Ilustração da configuração para a medição da resistência de superfície pelo método de duas pontas [21].

Para a caracterização elétrica dos filmes finos de PEDOT:PSS processados utilizou-se um picoamperímetro da Keithley 6487 Picoammeter/Voltage Source.



**Fig.8** - Equipamento utilizado na caracterização elétrica dos filmes finos de PEDOT:PSS pelo método de duas pontas.

### 2.2.1.5. Espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

A absorção e a transmitância da luz visível e da radiação ultravioleta é a base de uma técnica de identificação de compostos e da determinação de suas concentrações nas amostras [22].

Os espectros de absorção visível e ultravioleta são medidos utilizando espectrómetros de absorção, cuja fonte fornece intensa radiação visível ou ultravioleta. O comprimento de onda pode ser selecionado com um prisma de vidro para luz visível e um prisma de quartzo ou uma rede de difração para a radiação ultravioleta [22].

A espectroscopia de absorção molecular está baseada na medição da transmitância,  $T$ , ou absorvância,  $A$ . De uma forma geral, a concentração,  $c$ , de um composto absorvente está relacionada linearmente com a absorvância, conforme representado pela equação,

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (6)$$

sendo,  $T$  a transmitância,  $I_0$  a intensidade de luz incidente,  $I$  a intensidade de luz transmitida,  $\epsilon$  a absortividade molar e  $b$  o caminho da radiação. A transmitância e a absorvância experimentais são obtidas através das equações,  $T = \frac{I}{I_0}$  e  $A \approx \log \frac{I_0}{I}$  [23].

A medição da transmitância dos filmes finos de PEDOT:PSS processados foi realizada utilizando-se o espectrofotómetro de ultravioleta visível da marca PerkinElmer, e modelo Lambda 35.

### 2.2.1.6. Microscopia de Força Atómica (AFM)

A Microscopia de Força Atómica (AFM) é uma forma de microscopia de sonda de varrimento (SPM), onde uma pequena sonda examina transversalmente a amostra para obter informação sobre a sua superfície. A informação sobre a superfície da amostra é obtida através de uma sonda e digitalizada num padrão de varredura em toda a amostra para formar um mapa das propriedades relativas das medidas na posição X-Y. Assim, a imagem de AFM mostra a variação da propriedade medida, por exemplo, a altura ou os domínios magnéticos ao longo da área observada. Com esta técnica podem ser observadas desde áreas com cerca de  $100 \mu\text{m}^2$  até áreas menores do que  $100 \text{ nm}^2$ . Neste trabalho, os estudos de AFM foram realizados em Modo de Contacto não contínuo (Modo Tapping). Em Modo Tapping, a sonda no braço de suporte oscila na ou perto da frequência de ressonância, e os dados são digitalizados a uma altura em que quase não toca na superfície da amostra. O sistema monitoriza a posição da sonda e a amplitude vibracional para obter informação topográfica [24]. A rugosidade da superfície da amostra é determinada através do *software* por dois parâmetros de amplitude, a rugosidade média aritmética,  $R_a$ , e a rugosidade média quadrática (RMS),  $R_q$ , representadas pelas expressões 7 e 8,

$$R_a = \frac{1}{n_x n_y} \sum_{i=1}^{n_x} \sum_{j=1}^{n_y} |Z(i, j) - Z_{ave}| \quad (7)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_x} \sum_{j=1}^{n_y} [Z(i,j) - Z_{ave}]^2}{n_x n_y}} \quad (8)$$

onde  $Z(i,j)$  é altura de superfície após correção da inclinação da amostra,  $Z_{ave}$  é a altura média da superfície,  $i$  e  $j$  correspondem aos píxeis na direção x e y e  $n_x$  e  $n_y$  são o número máximo de píxeis nas duas direções [25].

A medição da rugosidade da superfície do substrato e dos filmes finos de PEDOT:PSS processados foi realizada utilizando-se o equipamento de AFM da Agilent Technologies 5500 AFM.



**Fig.9** - Microscópio de Força Atômica utilizado na caraterização morfológica dos filmes finos de PEDOT:PSS e do substrato PET.

### 2.2.1.7. Microscopia de Luz

A Microscopia de Luz na análise de materiais geralmente refere-se a microscopia de luz refletida. Neste método, a luz é verticalmente direcionada através da objetiva do microscópio e refletida de volta através da objetiva de uma ocular, de um ecrã ou câmara. A luz transmitida é ocasionalmente utilizada para materiais transparentes e translúcidos. Para um trabalho de baixa ampliação, a iluminação externa, oblíqua pode ser refletida fora da amostra na objetiva. A amplitude da imagem da amostra é obtida

por reflexão da luz através da combinação das lentes da objetiva e das oculares. A resolução típica do método é aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$ . Contudo, resolução da ordem de 0,2  $\mu\text{m}$ , pode ser obtida por melhoramento de contraste da imagem com luz polarizada, contraste de interferência e iluminação de campo escuro [24].

Para a caracterização por microscopia de luz dos filmes finos de PEDOT:PSS processados utilizou-se o microscópio da marca Leica e modelo DM 2500M.

### **2.2.1.8. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)**

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) é um método utilizado para se obter imagens de alta resolução de superfícies. As imagens de SEM são obtidas usando eletrões tal como no microscópio de luz é usada a luz visível. Em comparação com o microscópio de luz, o SEM tem um poder de ampliação mais elevada (>100 000X) e maior profundidade de campo, até 100 vezes. O SEM gera um feixe de eletrões incidentes numa coluna de eletrões acima da câmara da amostra. Os eletrões são produzidos por uma fonte de emissão térmica, isto é, por um filamento de tungsténio aquecido ou por um campo de emissão catódico. Os eletrões encontram-se concentrados num pequeno feixe numa série de lentes eletromagnéticas na coluna de SEM. Os rolos de digitalização perto da extremidade da coluna orientam e posicionam o feixe focado para a superfície da amostra. O feixe de eletrões digitalizado num modelo de varredura sobre a superfície da imagem pode ser realçado num único ponto ou ao longo de uma linha para análise de raio-X e pode ser focado para um diâmetro final da sonda tão pequeno como cerca de 10 Å.

Neste trabalho, realizaram-se estudos de SEM de Campo de Emissão (FESEM), em que é utilizada uma fonte de emissão térmica, ou seja, um filamento de tungsténio, para gerar um feixe de eletrões. O FESEM é adequado para a maioria das amostras, fornecendo uma resolução satisfatória em ampliações até cerca de 100 000X, podendo a ampliação para a imagem FESEM variar até 500 000X. As imagens de elevada resolução podem ser obtidas através do FESEM utilizando uma energia de eletrões incidentes muito baixa. Utilizando uma baixa energia de eletrões incidentes, as características muito finas são mais facilmente observadas e muitos materiais não condutores podem ser examinados sem aplicação de um revestimento condutor. A análise de FESEM, utilizando uma baixa energia de eletrões incidentes, é ideal para imagens de nanomateriais, polímeros e filmes finos [24].



Para a caracterização por SEM da superfície dos filmes finos de PEDOT:PSS processados utilizou-se o equipamento da marca Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M.



**Fig.10** - Microscópio Eletrónico de Varrimento utilizado na caracterização morfológica dos filmes finos de PEDOT:PSS.

## 2.2.2. Fabrico de filmes

### 2.2.2.1. Revestimento rotacional (Spin Coating)

O *spin coating* é uma técnica utilizada no processamento de filmes que tem sido, até aos dias de hoje, muito importante no desenvolvimento de células solares de polímero. A técnica é utilizada na indústria microeletrónica durante a aplicação do polímero fotorresistente para placas de sílica e é envolvida em passos cruciais durante a produção de discos versáteis digitais (DVDs) e discos compactos (CDs). A operação típica do *spin coating* envolve a aplicação de um líquido num substrato seguido da aceleração do substrato a uma velocidade rotacional escolhida, embora o líquido

possa também ser aplicado enquanto o substrato está a girar. A espessura, a morfologia e a topografia superficial do filme dependem bastante da velocidade de rotação, da viscosidade, da volatilidade, da difusibilidade, do peso molecular e da concentração dos solutos. Dependem ainda, embora em menor grau da quantidade de solução depositada e do tempo de rotação [26].

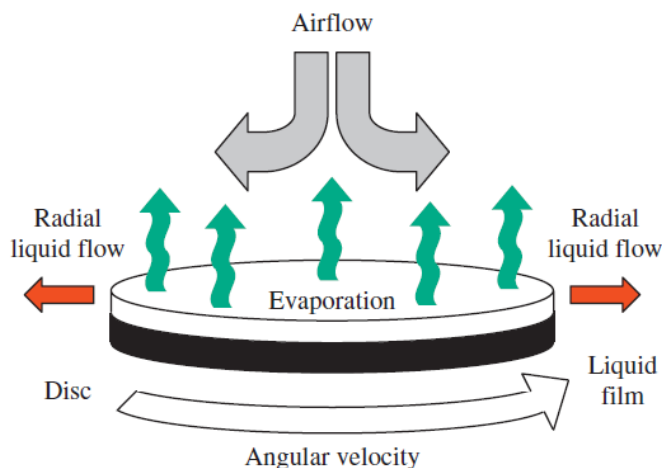


Fig.11 - Esquema ilustrativo do *Spin Coating* [26].

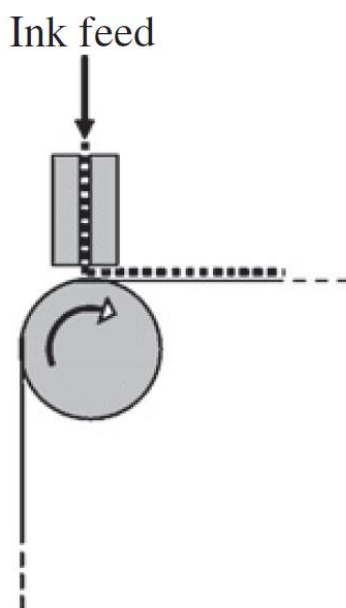
Embora o *spin coating* seja extremamente útil como uma técnica experimental a escala laboratorial durante a otimização de um dispositivo, é questionável se será um método competitivo quando se trata da produção de células solares poliméricas. Existem dúvidas quanto à sua aplicabilidade para a produção de elevadas quantidades, devido ao facto de ser uma técnica que requer que os substratos sejam tratados individualmente, não sendo assim diretamente compatível como a técnica rolo a rolo. Para além disso, é uma técnica que não é parcimoniosa em relação ao uso de tinta (a reciclagem pode ser possível, mas não sem problemas). Contudo, tecnicamente, não é ainda possível de descartar esta técnica num contexto de produção [26].

No processamento dos filmes finos de PEDOT:PSS por *Spin Coating* foi utilizado um equipamento desenvolvido no CeNTI.

#### 2.2.2.2. Slot Die

A *slot die* é uma técnica de revestimento unidimensional que permite o revestimento de tiras de material, que são adequadas para o desenvolvimento de células solares, filmes fotográficos e filmes óticos para dispositivos de cristal líquido (LCD) [26, 27]. A

cabeça de revestimento encontra-se colocada numa posição perpendicular à direção de deslocamento do substrato. Na técnica de *slot die*, as tintas são colocadas na cabeça de revestimento com uma bomba peristáltica ou por sistema de pressão e cujos revestimentos são realizados sem perdas de tinta [26]. O filme revestido atinge uma espessura constante a jusante da fiação da cabeça de revestimento, o que é chamado de espessura molhada [27].



**Fig.12** - Esquema do sistema de revestimento rolo a rolo (Slot Die). O rolo e a cabeça de revestimento estão a cinzento. O substrato em movimento é representado com uma linha fina e o material revestido é indicado com uma linha tracejada [26].

A técnica de slot die é robusta e simples na operação, embora a cabeça de revestimento seja bastante complexa. A cabeça de revestimento da slot die abrange várias peças que são montadas com juntas de vedação e mantêm a tinta por pressurização durante o revestimento. Uma peça importante da cabeça de revestimento é a máscara, pois define as aberturas e o vazio na cabeça de revestimento, dispersando a tinta através das aberturas individuais. A máscara é uma placa que pode conter 1, 2, 3 e 8 tiras com uma largura de 9 mm espaçadas por 3 mm. A cabeça de revestimento e a máscara são de aço inoxidável [26].

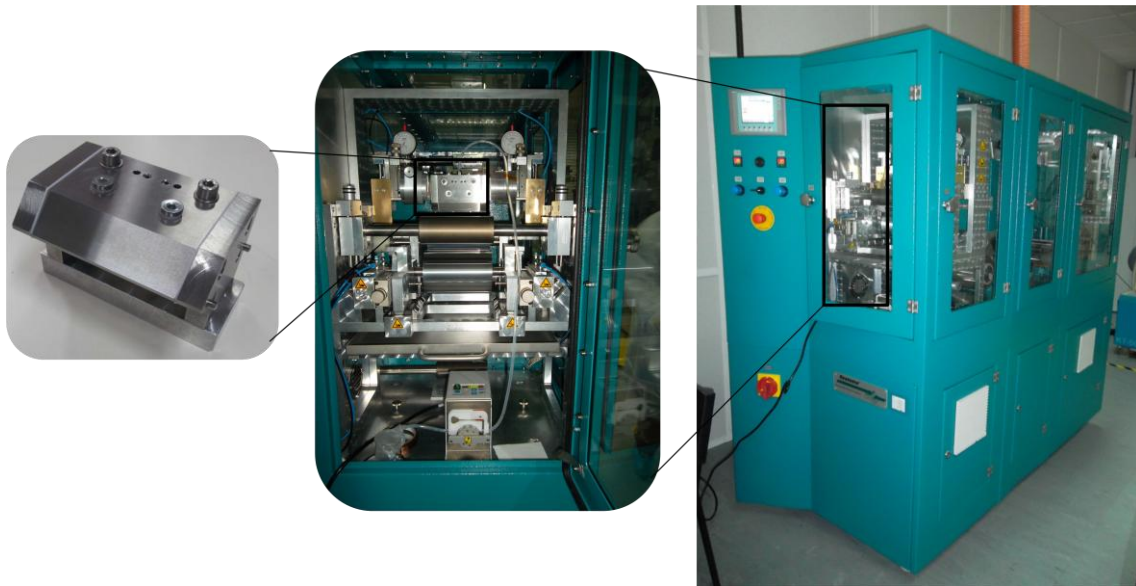


**Fig.13** - Imagem de máscaras que são utilizadas no interior da cabeça de revestimento [26].

O revestimento por *slot die* tem sido estudado intensivamente e funciona muito bem para soluções relativamente viscosas ( $> 100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ) e a elevadas velocidades de revestimento ( $> 10 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ ). A espessura molhada é controlada pela velocidade de deslocamento do substrato e pelo caudal de tinta que sai pela cabeça de revestimento. Existe uma gama de velocidades dos rolos onde o revestimento da *slot die* é operacional para uma dada composição da tinta mas quando se passa para além desses limites, isto é, para velocidades baixas ou elevadas, o revestimento deixa de ser possível [26].

Ao longo do processo de deposição da solução no substrato podem ocorrer falhas, tais como gotejamento ou entrada de ar. O gotejamento ocorre quando o caudal é demasiado elevado em relação à velocidade do substrato, fazendo com que a solução se desloque para trás da fieira da cabeça de revestimento. Quando isto sucede, a espessura do filme deixa de ser controlada. A entrada de ar pode ocorrer quando o substrato é deslocado a velocidades elevadas, provocando bolhas de ar que se estendem ao longo da superfície do filme, formando falhas no filme [27].

Para o processamento dos filmes finos de PEDOT:PSS utilizou-se o equipamento *Smartcoater* da marca Coatema (Coating Machinery GmbH). Através deste equipamento é possível utilizar diferentes técnicas tais como, *Knife coating*, *Dipping system*, *Micro roller system*, *Rotogravure* e *Slot Die system*.



**Fig.14** - Equipamento utilizado no processamento de filmes finos de PEDOT:PSS pela técnica de Slot Die e a respetiva cabeça de revestimento.

## 2.3. Procedimento experimental

Nesta subsecção irá ser descrito o procedimento efetuado na caraterização do substrato, no desenvolvimento das formulações e sua caraterização, e também no processamento dos filmes e respetiva caraterização.

### 2.3.1. Caraterização do substrato

O substrato polimérico flexível, PET, usado no fabrico dos filmes finos de PEDOT:PSS, foi caraterizado através da determinação da sua energia de superfície e por AFM.

Para a determinação da energia de superfície utilizaram-se três líquidos com diferentes níveis de polaridade, a água destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ , líquido muito polar), o etilenoglicol ( $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ , líquido pouco polar) e o diiodometano ( $\text{CH}_2\text{I}_2$ , líquido apolar). Inicialmente, encheu-se uma seringa com água destilada e procedeu-se à sua colocação no suporte do equipamento, tendo-se colocado o substrato sobre um suporte que se encontra sob a respetiva seringa. Através do programa informático SCA 20 controlou-se a queda de cada gota no substrato. Após a sua queda, determinou-se o ângulo de contacto de cada gota através da equação de Laplace-Young inserida no *software*. No substrato depositaram-se dez gotas do líquido. Para

os outros dois líquidos procedeu-se da mesma forma. Após se terem realizado as medições dos ângulos de contacto das dez gotas de cada líquido determinou-se a energia de superfície do substrato. Para a respetiva determinação selecionou-se o método de cálculo da energia de superfície (*OWRK* - Owens, Wendt, Rabel, Kaelble) e o respetivo valor foi calculado pelo *software*. O método *OWRK* assume que a tensão superficial resulta da soma de duas componentes: polar e dispersiva (apolar).

Para a realização da caracterização por AFM cortou-se uma pequena amostra de PET e colocou-se no porta-amostras. Depois de se ter colocado o porta-amostras no equipamento ajustou-se a área da amostra a analisar, a distância entre a ponta e a superfície e a amplitude da vibração. De seguida, deu-se início ao ensaio e por fim procedeu-se ao tratamento da imagem obtida.

### 2.3.2. Preparação e caracterização das formulações

As formulações de PEDOT:PSS foram desenvolvidas com o objetivo de serem utilizadas na obtenção de filmes homogêneos, transparentes e condutores recorrendo a técnicas de deposição/impressão como a técnica de Slot Die, em substrato PET. Todas as formulações foram desenvolvidas em meio aquoso, tendo-se dispersado os *pellets* de PEDOT:PSS Dry em água ultrapura Millipore. No desenvolvimento das formulações utilizaram-se diferentes solventes orgânicos e tensioativos, em diferentes proporções, com o intuito de melhorar a eficiência de dispersão de PEDOT:PSS e a sua adesão ao substrato. A formulação comercial e algumas das formulações desenvolvidas foram caracterizadas através de medições das suas propriedades reológicas (viscosidade), superficiais (tensão superficial) e também por medições dos seus ângulos de contacto com o substrato PET.

As formulações foram desenvolvidas dispersando-se uma determinada percentagem em massa de PEDOT:PSS Dry em água millipore, com a adição de diferentes tensioativos e solventes orgânicos em diferentes proporções. Os aditivos utilizados na produção das formulações foram: Triton X-100, Pluronic F-127, CTAB, Glicerol, Etilenoglicol (EG), Dimetilsulfóxido (DMSO), Isopropanol (IPA), Sorbitol e Dietilenoglicol (DEG). O procedimento utilizado no desenvolvimento das formulações foi praticamente o mesmo, tendo-se efetuado pequenas alterações no procedimento de desenvolvimento de algumas das formulações. A composição das formulações desenvolvidas encontra-se descrita na Tabela 5.

Para o desenvolvimento das formulações F1 e F2 submeteu-se a dispersão de PEDOT:PSS Dry em água millipore ao banho de sonicação, sonda de ultrasons, agitação, sonda de ultrasons, filtração e por fim adicionou-se tensioativos e solventes. Da formulação F3 à F5 procedeu-se da mesma forma mas, no final, submeteu-se as formulações à sonda de ultrasons.

O procedimento utilizado da formulação F6 à F8 foi idêntico à das formulações anteriores, com a diferença de que no início do desenvolvimento não foram submetidas ao banho de sonicação.

As formulação F33 à F48 foram desenvolvidas procedendo-se da mesma forma que as F6 e F8 com a diferença de que os solventes foram adicionados no final.

Para as formulações F9 à F32 e para as F49 e F50 adicionou-se aditivos à dispersão de PEDOT:PSS Dry e submeteu-se à sonda de ultrasons, agitação e por fim foram novamente submetidas à sonda de ultrasons. No desenvolvimento da formulação F51 procedeu-se da mesma forma com a diferença de que no final adicionou-se os solventes e submeteu-se novamente à sonda de ultrasons.

Para as formulações F52 à F58 utilizou-se um procedimento idêntico ao anterior com a diferença de que no final em vez de terem sido submetidas à sonda de ultrasons foram submetidas a agitação.

Após ter-se procedido de diferentes formas no desenvolvimento das respetivas formulações, verificou-se que o procedimento que mais se adequou foi o último procedimento mencionado. Desta forma, adotou-se o último procedimento sempre que se repetiu o desenvolvimento de alguma destas formulações. As condições a que as formulações foram submetidas, ou seja, o tempo total que estiveram no banho de sonicação, na sonda de ultrasons, em agitação a 500 rotações por minuto (r.p.m) à temperatura ambiente e o tamanho do poro dos filtros utilizados, encontram-se indicadas na Tabela 4.

**Tabela 4** - Tempo total a que as formulações de PEDOT:PSS foram submetidas ao banho de ultrasons, à sonda de ultrasons e agitação e o tamanho do poro dos filtros utilizados.

Formulações	Tempo no banho de ultrasons / min.	Tempo na sonda de ultrasons / min.	Tempo de agitação (500 r.p.m) / min.	Tamanho do poro do filtro / $\mu\text{m}$			
F1	15	40	30	0,2			
F2							
F3							
F4							
F5	-	10		10			
F6							
F7							
F8							
F9							
F10							
F11							
F12							
F13							
F14							
F15							
F16							
F17							
F18							
F19							
F20							
F21							
F22							
F23							
F24							
F25							
F26							
F27							
F28							
F29							
F30							
F31							
F32							
F33		60					
F34							
F35							
F36							
F37							
F38							
F39							
F40							
F41							
F42							
F43							
F44							
F45							
F46							
F47							
F48							
F49							
F50				110			
F51							
F52				60			
F53							
F54							
F55							
F56							
F57							
F58							



**Tabela 5** - Composição das formulações desenvolvidas de PEDOT:PSS.

Formulações	Composição
F1	2,5% PEDOT:PSS Dry; 0,2% Triton X-100; 0,03% CTAB; 8% Glicerol
F2	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,2% Triton X-100, 0,03% CTAB; 8% Glicerol
F3	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,2% Triton X-100, 0,03% CTAB; 8% EG
F4	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,2% Triton X-100, 0,03% CTAB; 8% DMSO
F5	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,2% Triton X-100, 0,03% CTAB; 5% EG; 5% DMSO
F6	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,2% Triton X-100, 0,03% CTAB; 2,5% EG; 2,5% IPA; 5% DMSO
F7	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,2% Triton X-100, 0,03% CTAB; 2,5% Glicerol; 2,5% IPA, 5% DMSO
F8	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,2% Triton X-100, 0,03% CTAB; 2% Glicerol; 2% EG; 2% IPA; 4% DMSO
F21	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Triton X-100
F22	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100
F23	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100
F24	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Triton X-100
F25	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100
F26	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100
F27	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Triton X-100; 0,03% CTAB
F28	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100; 0,03% CTAB
F29	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100; 0,03% CTAB
F30	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Triton X-100; 0,03% CTAB
F31	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100; 0,03% CTAB
F32	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100; 0,03% CTAB
F41	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100; 10% DMSO
F42	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100; 10% DMSO
F43	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100; 10% DMSO
F44	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100; 10% DMSO
F45	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100; 0,03% CTAB; 10% DMSO
F46	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100; 0,03% CTAB; 10% DMSO
F47	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100; 0,03% CTAB; 10% DMSO
F48	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100; 0,03% CTAB; 10% DMSO
F9	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Pluronic F-127
F10	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127
F11	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127
F12	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Pluronic F-127
F13	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127
F14	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127
F15	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Pluronic F-127; 0,03% CTAB
F16	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127; 0,03% CTAB
F17	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,03% CTAB
F18	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Pluronic F-127; 0,03% CTAB
F19	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127; 0,03% CTAB
F20	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,03% CTAB
F33	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127; 10% DMSO
F34	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 10% DMSO
F35	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127; 10% DMSO
F36	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 10% DMSO
F37	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127; 0,03% CTAB; 10% DMSO
F38	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,03% CTAB; 10% DMSO
F39	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127; 0,03% CTAB; 10% DMSO
F40	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,03% CTAB; 10% DMSO
F49	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 2,5% Sorbitol
F50	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 10% Sorbitol
F51	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 2,5% Sorbitol; 7,5% DMSO
F52	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB; 1% EG; 4% DMSO
F53	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB; 0,5% Sorbitol; 4,5% DMSO
F54	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB; 0,5% Sorbitol; 1% EG; 3,5% DMSO
F55	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,1% Sorbitol; 4,9% DMSO
F56	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB; 0,1% Sorbitol; 4,9% DMSO
F57	1,2% PEDOT:PSS Dry; 5% DEG
F58	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 5% DEG

Para a caracterização das formulações, efetuou-se a seleção de algumas delas tendo como base os resultados obtidos das medições de resistência de folha efetuados aos filmes processados por *Slot Die*. Após a seleção procedeu-se à medição da viscosidade, ângulos de contacto e tensão superficial das respetivas formulações, à temperatura ambiente.

As medições de viscosidade foram realizadas utilizando o adaptador de baixa viscosidade (LCP), que é utilizado em viscosímetros rotativos para medições de líquidos com baixa viscosidade, originando medições mais precisas do que um *spindle* padrão. Para a realização da medição da viscosidade colocou-se 18 mL da formulação a caracterizar dentro do adaptador e fez-se a respetiva medição.

A medição dos ângulos de contacto foi realizada enchendo-se uma seringa com a formulação a caracterizar. De seguida colocou-se a seringa no suporte do equipamento e por baixo da seringa colocou-se o substrato em cima do suporte existente. Através do programa informático usado SCA 20 controlou-se a queda de cada gota no substrato e após a sua queda foi determinado o respetivo ângulo de contacto através da equação de Laplace Young inserida no *software*. Para se determinar o valor do ângulo de contacto das formulações foram depositadas no substrato dez gotas da respetiva formulação, fez-se a medição dos ângulos de contacto de cada gota e por fim determinou-se a média dos respetivos resultados obtidos nas medições.

As medições da tensão superficial foram realizadas utilizando a placa de Wilhelmy. Para a realização das respetivas medições adicionaram-se 40 mL da formulação a caracterizar na tina existente no equipamento e lavou-se a referida placa, antes de ser colocada no equipamento, com água desionizada e etanol tendo posteriormente sido sujeita à chama. Por fim, através do programa informático usado SCAT11, efetuou-se a medição da respetiva tensão superficial.

### 2.3.3. Fabrico e caracterização dos filmes finos

Os filmes finos de PEDOT:PSS foram processados pelas técnicas de *Spin Coating* e *Slot Die*. Apesar do objetivo deste estudo se centrar no processamento de filmes finos através da técnica de *Slot Die*, inicialmente, os filmes foram processados através da técnica de *Spin Coating*, com o intuito de se efetuar uma seleção inicial das formulações sem se desperdiçar substrato e formulação. Assim, começou-se por processar filmes finos por *Spin Coating*, de modo a se efetuar a seleção inicial das

formulações, tendo em conta os resultados obtidos através da caracterização elétrica. Os filmes processados por esta técnica que apresentaram melhores resultados em termos de condutividade foram novamente processados, mas usando a técnica de *Slot Die*.

Os filmes processados por *Spin Coating* foram apenas caracterizados eletricamente através de medições da resistência de folha. Os filmes processados pela técnica de *Slot Die*, para além de terem sido caracterizados eletricamente também foram caracterizados através de medições das suas propriedades óticas, morfológicas e mecânicas. Para a caracterização das propriedades elétricas foram realizadas medições de resistência de folha. Quanto à caracterização das suas propriedades óticas foram realizadas medições de transmitância na região do visível. A caracterização morfológica foi realizada através da Microscopia de Luz, AFM e SEM. Para realizar a caracterização dos filmes processados por *Spin Coating* retirou-se uma amostra de cada filme, uma vez que cada filme processado por esta técnica possui pequenas dimensões. Para a caracterização dos filmes processados por *Slot Die* retiraram-se três amostras de cada filme, uma vez que são filmes de dimensões maiores.

Os filmes processados por *Slot Die* com mais baixa resistência de folha foram submetidos a um ensaio de caracterização mecânica por flexão de forma a avaliar a variação da resistência de folha dos filmes com o número de ciclos. Para esse efeito realizaram-se ensaios de flexão baseados no método Mattia. O método Mattia é utilizado para avaliar a resistência de tecidos funcionalizados a danos causados por flexões repetidas, tendo como base o método A da norma ISO 7854. Contudo, apesar de existir uma norma para este tipo de ensaio, a referida norma não foi seguida nestes testes devido ao facto dos filmes finos de PEDOT:PSS processados sobre PET não serem considerados tecidos. Para a realização do ensaio de resistência ao dano por flexão, colocaram-se as amostras dos filmes processados no interior do equipamento, devidamente presas a amarras e realizaram-se 100 ciclos de flexão. Após os filmes terem sido submetidos a este ensaio foram novamente caracterizados quanto às suas propriedades elétricas, medindo a respetiva resistência de folha, e também quanto à sua morfologia por Microscopia de Luz.

#### Processamento de filmes por *Spin Coating*

No processamento dos filmes finos de PEDOT:PSS por *Spin Coating* colocou-se o substrato com a dimensão do suporte existente no equipamento. Revestiu-se o substrato com a formulação pretendida e depois fez-se rodar o suporte do *Spin*

*Coating* durante alguns segundos, de forma que o substrato ficasse igualmente revestido. Até serem definidos os melhores parâmetros para processar os filmes através desta técnica, foram realizadas algumas experiências. As respetivas experiências consistiram na adição de diferentes quantidades de formulação sobre o substrato, o qual foi posteriormente colocado em rotação a diferentes velocidades. Após várias experiências, verificou-se que a melhor forma para processar um filme, de forma a conseguir-se obter os melhores resultados, consiste em revestir o substrato com 2 mL de formulação e deixar rodar durante 5 segundos na velocidade mais baixa, procedendo-se desta forma durante 3 vezes.

#### Processamento de filmes por *Slot Die*

Antes dos filmes finais serem processados por *Slot Die*, fez-se uma otimização dos parâmetros do respetivo equipamento de modo a ser possível processar filmes uniformes. Com esse intuito foram processados filmes utilizando diferentes caudais na bomba peristáltica e diferentes velocidades, mantendo a cabeça de revestimento distanciada a 200  $\mu\text{m}$  do substrato e com um ângulo de impressão de 90 graus. Assim, processaram-se filmes utilizando caudais de 1; 1,5 e 2  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de formulação. Para cada caudal testaram-se diferentes velocidades, ou seja, 0,8; 0,9; 1 e 1,1  $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  de deslocação do substrato. Após estes testes terem sido realizados, verificou-se que o caudal com que se obtiveram melhores resultados foi o de 2  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Deste modo, processaram-se filmes finos de PEDOT:PSS com um caudal de 2  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  a diferentes velocidades, isto é, 0,8; 0,9; 1 e 1,1  $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ , com o intuito de se verificar a velocidade ideal de processamento, às temperaturas de 110, 120 e 130  $^{\circ}\text{C}$ .

#### Caraterização dos filmes

Os filmes finos de PEDOT:PSS processados por *Spin Coating* foram caraterizados através das suas propriedades elétricas e os processados por *Slot Die* através das suas propriedades elétricas, óticas e morfológicas.

Na caraterização elétrica efetuaram-se medições de resistência de folha ( $R_{sq}$ ). As respetivas medições foram realizadas colocando-se uma amostra do filme com 2 cm de largura, sob uma lâmina de vidro que contém duas fitas de cobre (elétrodos) distanciadas entre si por 2 cm. Esta parte do procedimento está ilustrada na Figura 7. A cada fita de cobre está ligado um fio que é responsável pela condução de tensão de uma fonte de tensão elétrica que permite a medição de corrente elétrica na ordem dos pico amperes (Picoamperímetro). O equipamento encontra-se ligado a um computador de forma a ser possível o controlo das medições corrente-tensão ( $I$ - $V$ ), que se

pretende realizar, através do programa computacional, LAB VIEW. Para cada amostra aplicaram-se 20 valores de tensão, entre -1 a 1V, utilizando um passo de 0,1V, sendo lidas pelo picoamperímetro as intensidades de corrente que passam pela amostra. Recorrendo à Lei de Ohm, é possível calcular a resistência elétrica da amostra para cada tensão aplicada, efetuando-se posteriormente uma média do valor de resistência obtido em cada ciclo  $I$ - $V$ . De forma a obtermos um valor de resistência com o menor erro associado possível, efetuaram-se 10 ciclos  $I$ - $V$  à mesma amostra. Depois de realizadas estas medições utilizou-se um outro programa computacional, Octave, através do qual foi determinado o valor final de  $R_{sq}$  e o respetivo desvio padrão de cada medição.

A caracterização ótica foi realizada aos filmes processados, cujos resultados de  $R_{sq}$  foram baixos. Para a respetiva caracterização, efetuou-se a medição da transmitância dos respetivos filmes no intervalo de comprimento de onda compreendido entre 700 e 300 nm.

A caracterização morfológica dos filmes processados com baixa  $R_{sq}$ , foi realizada por Microscopia de Luz, AFM e SEM. Na caracterização dos filmes por Microscopia de Luz, efetuou-se a sua observação utilizando uma ampliação de 200X. Para a caracterização dos filmes por AFM, colocou-se uma pequena amostra do filme a caracterizar no porta amostras que posteriormente foi colocado no equipamento. De seguida, ajustou-se a área da amostra a analisar, a distância entre a ponta e a superfície e a amplitude da vibração e seguidamente colocou-se o ensaio a correr. Por fim, realizou-se o tratamento da imagem. Quanto à caracterização dos filmes por SEM, as amostras dos filmes, antes de serem observadas, foram revestidas com uma liga de Au/Pd durante 40 segundos, utilizando o equipamento SPI Module Sputter Coater. De seguida, colocaram-se as amostras revestidas no interior do equipamento e fez-se a respetiva observação.

## 3. Resultados e Discussão

Nesta secção serão apresentados os resultados obtidos das caracterizações realizadas ao substrato utilizado (PET), à formulação comercial e às formulações desenvolvidas de PEDOT:PSS e aos filmes processados através das técnicas de *Spin Coating* e de *Slot Die* utilizando as formulações desenvolvidas e a formulação comercial como termo de comparação. Também será efetuada uma discussão aos resultados obtidos.

### 3.1. Caracterização do substrato PET

O substrato PET utilizado, Hostaphan® GN 4660 com tratamento químico em ambos os lados, foi caracterizado através da medição da energia de superfície e por AFM.

#### 3.1.1. Energia de superfície

Os resultados obtidos da medição de ângulos de contacto dos líquidos utilizados para a determinação da sua energia de superfície encontram-se presentes na Tabela 6.

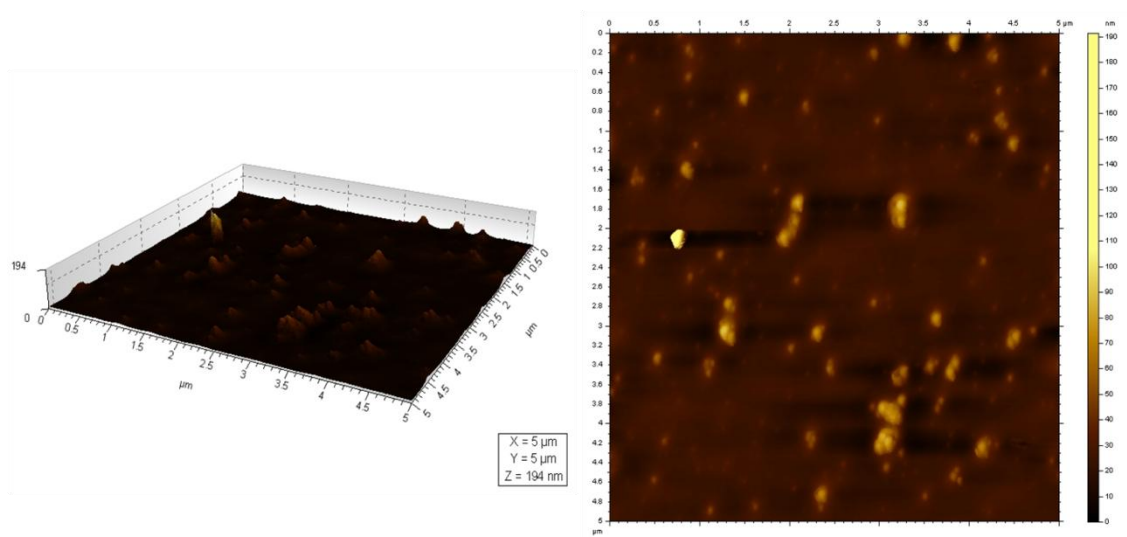
**Tabela 6** - Ângulos de contacto dos líquidos utilizados para a determinação da energia de superfície do substrato PET e a respetiva energia de superfície do substrato.

Ângulos de contacto / °			Energia de superfície / mN·m <sup>-1</sup>
Água	Diiodometano	Etilenoglicol	
66 ± 1	28 ± 2	41 ± 3	46

As superfícies de polímeros têm sido classificadas como tendo uma energia de superfície baixa (entre 10 a 30 mN·m<sup>-1</sup>), média (entre 30 e 40 mN·m<sup>-1</sup>) e elevada (superior a 40 mN·m<sup>-1</sup>) [15]. Com base nesta classificação, pode-se afirmar que o substrato utilizado é um polímero com uma energia de superfície elevada.

### 3.1.2. Morfologia

As imagens obtidas da caraterização morfológica efetuada através de AFM encontram-se presentes na Figura 15. Relativamente ao resultado obtido da rugosidade da sua superfície encontra-se na Tabela 7.



**Fig.15** - Imagem de AFM do substrato PET em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita.

**Tabela 7** - Rugosidade média aritmética ( $R_a$ ) e rugosidade média quadrática ( $R_q$ ) da superfície do substrato PET.

Amostra	$R_a$ / nm	$R_q$ / nm
Substrato PET	4,6	8,5

Relativamente aos resultados da rugosidade do substrato utilizado pode-se afirmar que possui uma superfície pouco rugosa e que a  $R_q$  obtida encontra-se dentro dos valores esperados (8,3 a 9,6 nm) [28].

### 3.2. Caraterização das formulações de PEDOT:PSS

A formulação comercial e algumas das formulações desenvolvidas de PEDOT:PSS foram caraterizadas efetuando-se medições de ângulos de contacto com o substrato e das suas propriedades reológicas (viscosidade) e superficiais (tensão superficial). Dado o elevado número de formulações desenvolvidas, estas caraterizações foram

efetuadas à formulação comercial e a algumas das formulações desenvolvidas selecionadas.

### 3.2.1. Ângulos de contacto

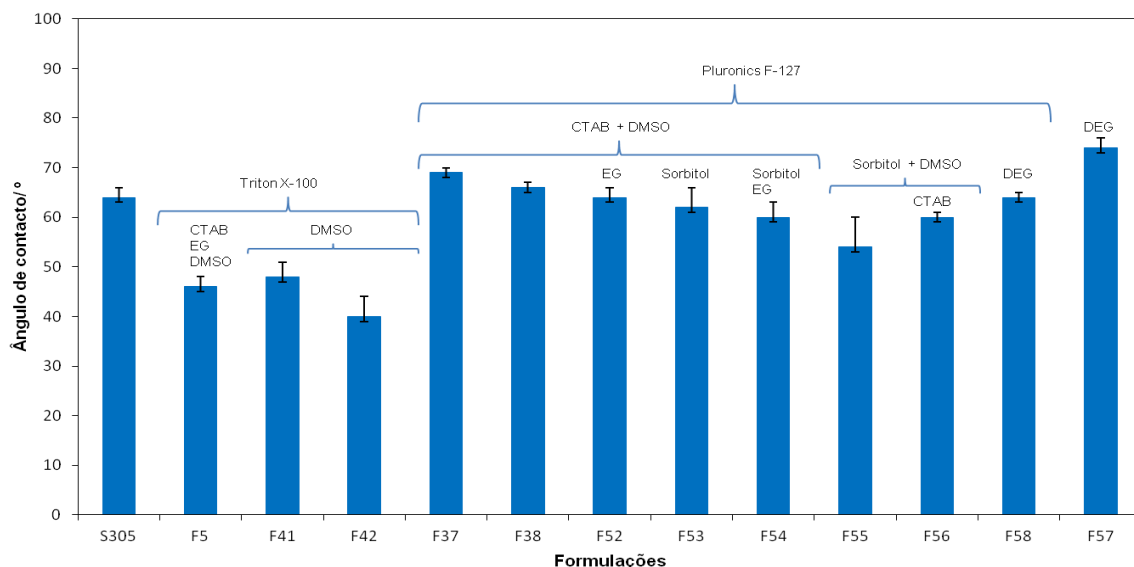
As formulações de PEDOT:PSS utilizadas para a medição dos ângulos de contacto com o substrato foram a comercial (S305) e doze das desenvolvidas com 1,2% de PEDOT:PSS Dry (F5, F37, F38, F41, F42, F52, F53, F54, F55, F56, F57 e F58).

As formulações F5, F37, F38, F41, F42, F52, F53 e F54 foram selecionadas para as medições de ângulos de contacto, uma vez que apresentaram os melhores resultados durante as medições de resistência de folha dos filmes processados através da técnica de *Spin Coating*. As formulações F55, F56, F57 e F58 foram as últimas formulações a serem desenvolvidas, tendo sido também caracterizadas através da medição de ângulos de contacto. Contudo, as últimas formulações desenvolvidas foram utilizadas somente no processamento de filmes através da técnica de *Slot Die*. Os resultados obtidos dos ângulos de contacto com o substrato das formulações já mencionadas, encontram-se na Tabela 8 e também podem ser analisados através da Figura 16.

**Tabela 8** - Ângulos de contacto das formulações de PEDOT:PSS, comercial (S305) e desenvolvidas, com o substrato PET.

Formulações	Composição		Ângulo de contacto / °
	Tensioativo	Solvente orgânico	
S305	-	-	64 ± 2
F5	0,2% Triton X-100; 0,03% CTAB	5% EG, 5% DMSO	46 ± 2
F41	0,3% Triton X-100	10% DMSO	48 ± 3
F42	0,5% Triton X-100	10% DMSO	40 ± 4
F37	0,3% Pluronic F-127; 0,03% CTAB	10% DMSO	69 ± 1
F38	0,5% Pluronic F-127; 0,03% CTAB	10% DMSO	66 ± 1
F52	0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB	1% EG; 4% DMSO	64 ± 2
F53	0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB	0,5% Sorbitol; 4,5% DMSO	62 ± 4
F54	0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB	0,5% Sorbitol; 1% EG; 3,5% DMSO	60 ± 3
F55	0,5% Pluronic F-127	0,1% Sorbitol; 4,9% DMSO	54 ± 6
F56	0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB	0,1% Sorbitol; 4,9% DMSO	60 ± 1
F57	-	5% DEG	74 ± 2
F58	0,5% Pluronic F-127	5% DEG	64 ± 1





**Fig.16** - Representação gráfica dos resultados obtidos dos ângulos de contacto das formulações de PEDOT:PSS, comercial (S305) e desenvolvidas, com o substrato PET.

Tendo em conta os resultados obtidos, verifica-se que a formulação F57, que não contém tensoativos na sua composição, é a que apresenta um ângulo de contacto superior, em comparação com as outras formulações desenvolvidas, ou seja, é a formulação com menor afinidade com o substrato. As formulações que possuem na sua composição o tensoativo não iónico Pluronic F-127, apresentam um ângulo de contacto mais próximo do ângulo de contacto da formulação S305 com o substrato, sendo as F52 e F58 as que mais se aproximam do valor resultante da formulação S305. As formulações F41 e F42 têm a mesma composição mas contêm quantidades diferentes de Triton X-100 (0,3% e 0,5%, respetivamente) e pode-se observar que a formulação F41 possui um ângulo de contacto superior em comparação com a formulação F42. Comparando também as formulações F37 e F38, que contêm a mesma composição mas com quantidades de Pluronic F-127 diferentes (0,3% e 0,5%, respetivamente) pode-se observar que a F37 apresenta um ângulo de contacto superior do que a F38.

Assim, pode-se afirmar que o tensoativo não iónico Triton X-100 torna as formulações com maior capacidade de molhagem, ou seja, com maior afinidade com o substrato. As formulações que têm na sua composição o tensoativo Pluronic F-127 apresentam menor capacidade de molhagem e, portanto, menor afinidade com o substrato.

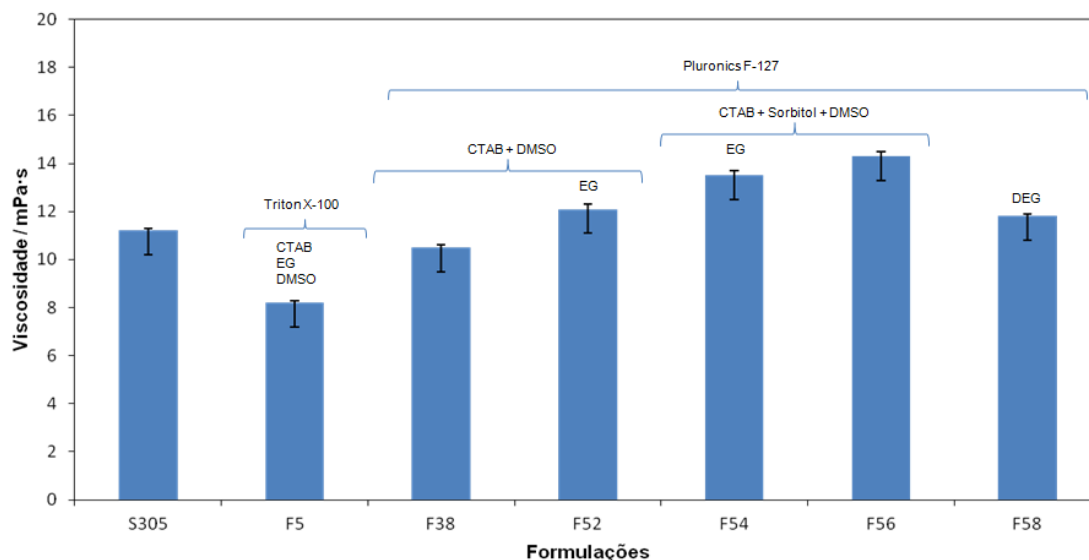
Contudo, as formulações que têm na sua composição o tensioativo Pluronic F-127 são as mais parecidas com a formulação comercial, tendo em conta as medições dos ângulos de contacto. Porém, também pode-se afirmar que o aumento da quantidade de tensioativo não iónico (quer Triton X-100, quer Pluronic F-127) origina uma diminuição do ângulo de contacto tornando a formulação com maior capacidade de molhagem do substrato.

### 3.2.2. Viscosidade

A medição de viscosidade foi realizada com a formulação de PEDOT:PSS comercial (S305) e com as formulações desenvolvidas com 1,2% de PEDOT:PSS Dry, nomeadamente, F5, F38, F52, F54, F56 e F58. As respetivas formulações foram selecionadas devido ao facto de terem apresentado os melhores resultados durante as medições de resistência de folha dos filmes processados através da técnica de *Slot Die*. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 9 e representados graficamente na Figura 17.

**Tabela 9** - Viscosidade para a formulação de PEDOT:PSS, comercial (S305) e formulações desenvolvidas.

Formulações	Composição		Viscosidade / mPa·s
	Tensioativo	Solvente orgânico	
S305	-	-	11,2 ± 0,1
F5	0,2% Triton X-100; 0,03% CTAB	5% EG; 5% DMSO	8,2 ± 0,1
F38	0,5% Pluronic F-127; 0,03% CTAB	10% DMSO	10,5 ± 0,1
F52	0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB	1% EG; 4% DMSO	12,1 ± 0,2
F54	0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB	0,5% Sorbitol; 1% EG; 3,5% DMSO	13,5 ± 0,2
F56	0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB	0,1% Sorbitol; 4,9% DMSO	14,3 ± 0,2
F58	0,5% Pluronic F-127	5% DEG	11,8 ± 0,1



**Fig.17** - Representação gráfica dos resultados obtidos de viscosidade para as formulações de PEDOT:PSS, comercial (S305) e desenvolvidas.

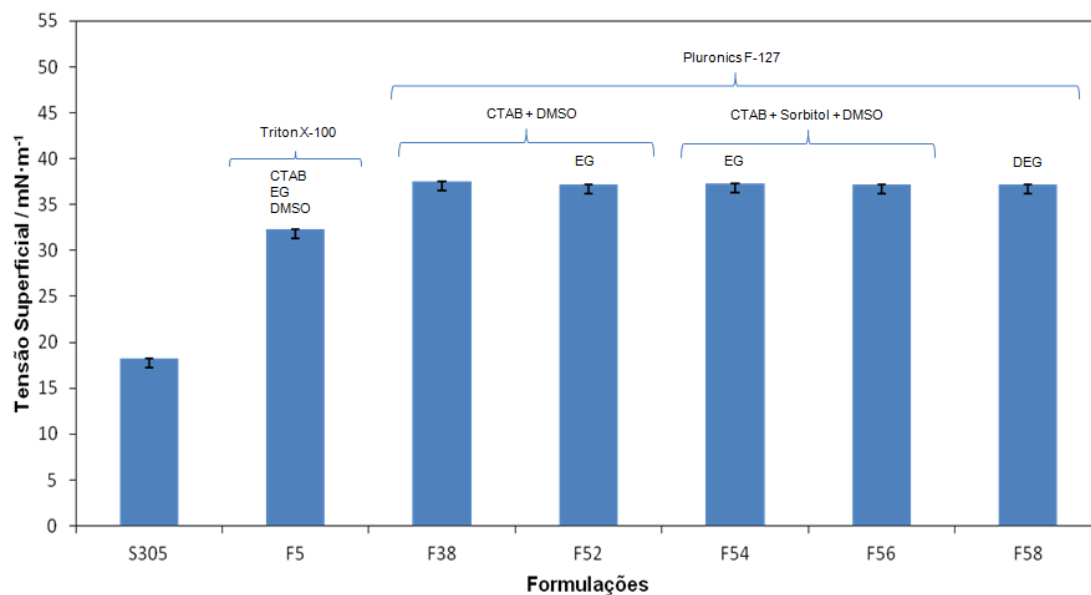
As tintas utilizadas para células solares poliméricas tipicamente apresentam baixa viscosidade, ou seja, entre 1 a 20 mPa·s [26]. Assim, através dos resultados obtidos de viscosidade, verifica-se que as formulações desenvolvidas possuem uma viscosidade dentro dos valores esperados de uma formulação a ser utilizada em células solares poliméricas. Para além disso, pode-se verificar que a formulação F5, que contém na sua composição o Triton X-100, é a que possui a viscosidade mais baixa, enquanto que as restantes formulações que contêm o Pluronic F-127 possuem uma viscosidade mais elevada. Também pode observar-se que as formulações que contêm na sua composição sorbitol, ou seja, as formulações F54 e F56, são as que possuem uma viscosidade mais elevada. Em comparação com a formulação S305, verifica-se que as formulações F38 e F58, que contêm na sua composição o Pluronic F-127, são as que possuem uma viscosidade mais próxima da formulação S305.

### 3.2.3. Tensão superficial

As formulações caracterizadas por medição da tensão superficial foram as mesmas que foram caracterizadas por medição de viscosidade, pelo mesmo motivo anteriormente mencionado. Os resultados obtidos da medição da tensão superficial encontram-se presentes na Tabela 10 e na Figura 18.

**Tabela 10** - Tensão superficial das formulações de PEDOT:PSS, comercial (S305) e desenvolvidas.

Formulações	Composição		Tensão superficial / $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	Tensioativo	Solvente orgânico	
S305	-	-	$18,21 \pm 0,01$
F5	0,2% Triton X-100; 0,03% CTAB	5% EG; 5% DMSO	$32,33 \pm 0,01$
F38	0,5% Pluronic F-127; 0,03% CTAB	10% DMSO	$37,49 \pm 0,01$
F52	0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB	1% EG; 4% DMSO	$37,19 \pm 0,01$
F54	0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB	0,5% Sorbitol; 1% EG; 3,5% DMSO	$37,31 \pm 0,01$
F56	0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB	0,1% Sorbitol; 4,9% DMSO	$37,20 \pm 0,01$
F58	0,5% Pluronic F-127	5% DEG	$37,14 \pm 0,01$



**Fig.18** - Representação gráfica dos resultados obtidos da tensão superficial das formulações de PEDOT:PSS, comercial (S305) e desenvolvidas.

Através dos resultados obtidos das medições de tensão superficial, verifica-se que as formulações desenvolvidas possuem uma tensão superficial superior à formulação S305. O tensioativo Triton X-100, que se encontra na formulação F5, tem uma tensão superficial de  $34,6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  na concentração micelar crítica (cmc) e o Pluronic F-127, que está presente nas restantes formulações, tem uma tensão superficial de  $41 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

<sup>1</sup> na cmc [29, 30], podendo estes valores considerar-se como limites mínimos para a tensão superficial de soluções aquosas contendo estes tensioativos. Deste modo, poder-se-á depreender que a formulação S305 terá na sua composição solventes orgânicos com baixa tensão superficial e/ou tensioativos com elevada capacidade de abaixamento da tensão superficial.

### 3.3. Caraterização dos filmes finos de PEDOT:PSS

Os filmes finos de PEDOT:PSS processados através da técnica de *Spin Coating* foram sujeitos a uma temperatura de 130 °C e posteriormente eletricamente caraterizados medindo a sua propriedade elétrica (resistência de folha,  $R_{sq}$ ). Os filmes processados por *Slot Die* foram, inicialmente, processados a 110 °C e dos respetivos filmes os que apresentaram melhores resultados de  $R_{sq}$  foram processados a 110, 120 e 130 °C, utilizando-se, nestes últimos filmes, as mesmas formulações mas submetidas a filtração no final da sua preparação. Todos os filmes processados através da técnica de *Slot Die* foram sujeitos a medições de  $R_{sq}$ . Os filmes processados através da técnica de *Slot Die*, que apresentaram melhores resultados de  $R_{sq}$ , foram caraterizados óticamente, através da medição da sua transmitância, e morfologicamente através de Microscopia de Luz, AFM e SEM.

#### 3.3.1. Propriedades elétricas

Todos os filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de *Spin Coating* e *Slot Die*, foram eletricamente caraterizados através da medição das suas resistências de folha,  $R_{sq}$ .

Pela técnica de *Spin Coating* foram processados três filmes com cada formulação de PEDOT:PSS, tendo-se retirado de cada filme uma amostra para a medição de  $R_{sq}$ . Os filmes processados através da técnica de *Spin Coating* com melhor resultado de  $R_{sq}$  foram posteriormente processados através da técnica de *Slot Die*. De cada filme processado através da técnica de *Slot Die* retiraram-se três amostras, sendo uma do início, outra do meio e outra da parte final do filme, e cada uma delas foi caraterizada por medição de  $R_{sq}$ .

Nos filmes de PEDOT:PSS processados através da técnica de *Slot Die*, observou-se a existência de algumas partículas devido ao depósito de partículas gerado após a

preparação das formulações. Devido a este problema, processaram-se novamente os filmes utilizando-se as mesmas formulações previamente filtradas com papel de filtro. Nos filmes processados com as formulações filtradas, foram também efetuadas medições de  $R_{sq}$ .

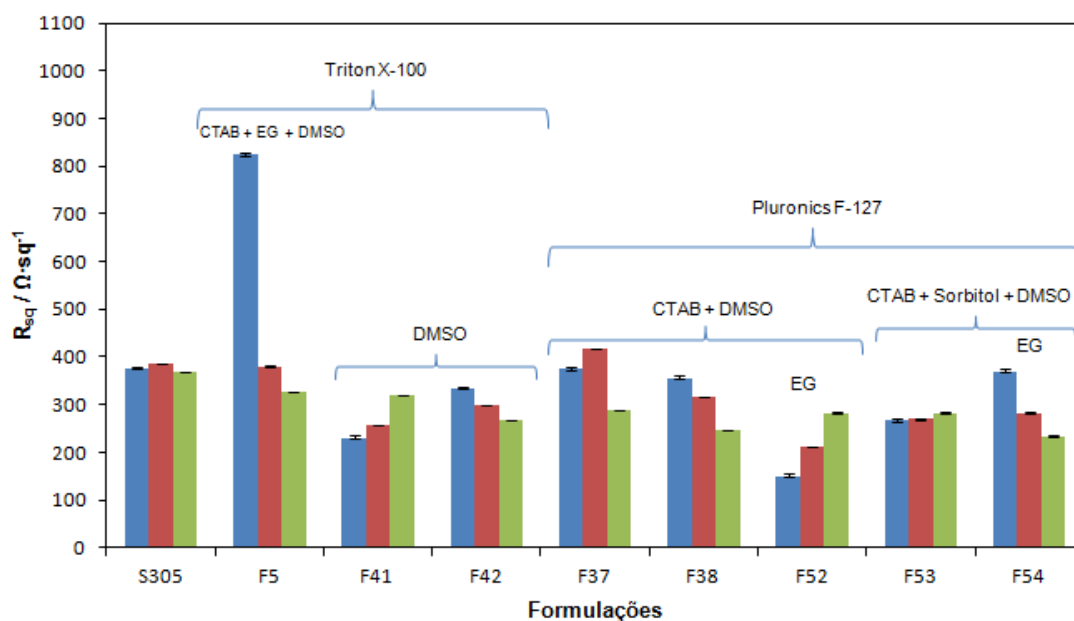
As amostras dos filmes processados através da técnica de *Slot Die* com as formulações filtradas, foram submetidas a ensaios de resistência ao dano por flexão, tendo-se efetuada a medição da sua  $R_{sq}$  antes e após o ensaio.

### Filmes processados por *Spin Coating*

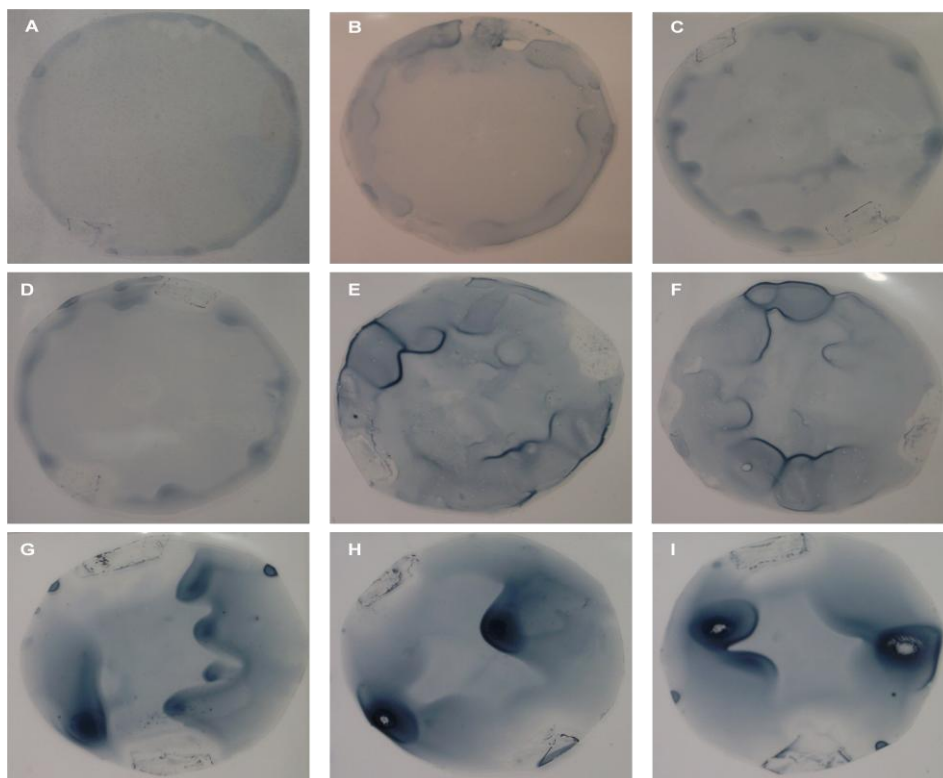
Os resultados obtidos nas medições de  $R_{sq}$  dos filmes processados pela técnica de *Spin Coating* à temperatura de 130 °C, encontram-se presentes no Anexo I.

Avaliando os resultados obtidos dos filmes finos de PEDOT:PSS processados através da técnica de *Spin Coating* a 130 °C com as formulações desenvolvidas, pode-se verificar que os filmes com os melhores resultados de  $R_{sq}$ , isto é, com os valores de  $R_{sq}$  mais baixos, logo mais condutores, foram os filmes processados com as formulações F5, F37, F38, F41, F42, F52, F53 e F54.

Os resultados obtidos de  $R_{sq}$  dos filmes mais condutores encontram-se representados na Figura 19. Os filmes processados através da técnica de *Spin Coating* com os quais se obteve melhor resultado de  $R_{sq}$ , encontram-se presentes na Figura 20.



**Fig.19** - Representação gráfica dos melhores resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ), dos filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de *Spin Coating* a 130 °C, com a formulação comercial (S305) e com as formulações desenvolvidas. As barras representadas correspondem a: ■ filme 1, ■ filme 2 e ■ filme 3.



**Fig.20** - Filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de *Spin Coating*, com a resistência de folha ( $R_{sq}$ ) mais baixa. Os respetivos filmes foram processados com as formulações: (A) S305, (B) F5, (C) F37, (D) F38, (E) F41, (F) F42, (G) F52, (H) F53 e (I) F54.

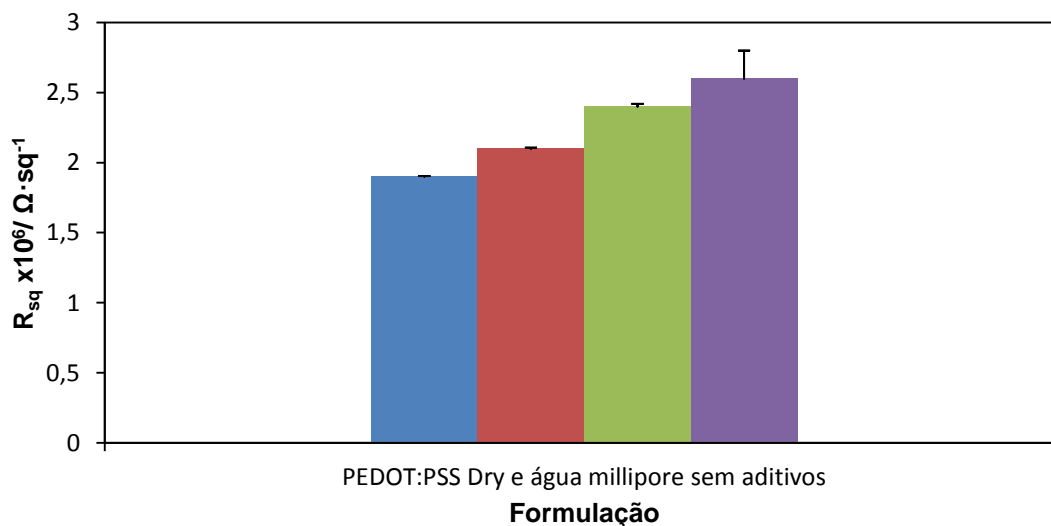
Relativamente aos filmes processados com as formulações desenvolvidas de PEDOT:PSS pode-se observar, através da Figura 20, que os filmes processados com as formulações F5, F37 e F38 são os que possuem um aspeto mais próximo do filme processado com a formulação S305.

#### Filmes processados por *Slot Die*

Os filmes processados através da técnica de *Slot Die* tiveram como ponto de partida os valores mais baixos de resistência de folha,  $R_{sq}$ , nos filmes processados por *Spin Coating*, tendo-se selecionado as formulações F5, F37, F38, F41, F42, F52, F53 e F54. Adicionalmente, também foram processados filmes através da respetiva técnica com as formulações F55, F56, F57 e F58, que não foram utilizadas no processamento de filmes pela técnica de *Spin Coating*. Os filmes processados com as formulações anteriormente mencionadas, foram processados com as formulações sem que tivessem sido filtradas no final da sua preparação. Também foram processados filmes com a formulação de PEDOT:PSS Dry e água millipore sem aditivos. Os respetivos filmes foram processados à temperatura de 110 °C.

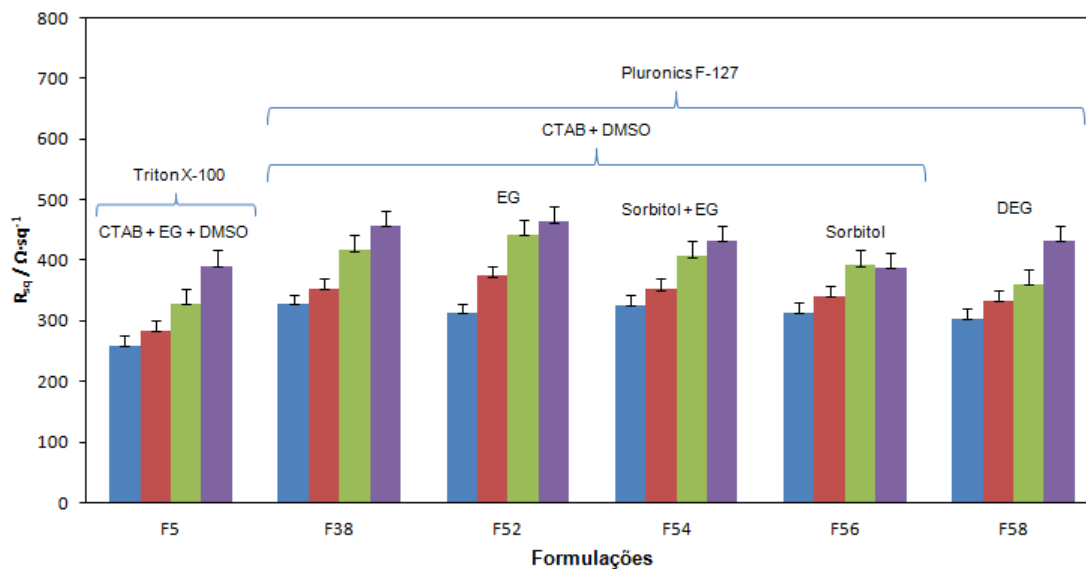
Depois de se terem obtido os resultados de  $R_{sq}$  dos filmes processados com as formulações que não foram sujeitas a filtração, foram processados novos filmes através da técnica de *Slot Die* utilizando as formulações com as quais se obteve os valores mais baixos de  $R_{sq}$ , mas desta vez as respetivas formulações desenvolvidas foram filtradas no final da sua preparação. Estes filmes foram processados a três temperaturas diferentes, 110, 120 e 130 °C, respetivamente. É de notar que foram utilizadas as formulações desenvolvidas e a formulação comercial no processamento dos filmes. O caudal da bomba peristáltica, responsável pela introdução da formulação na *Slot Die*, foi regulado para 2 mL·min<sup>-1</sup>, tendo-se processado os filmes a diferentes velocidades, ou seja, a 0,8; 0,9; 1 e 1,10 m·min<sup>-1</sup>.

Os resultados obtidos da  $R_{sq}$  dos filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de *Slot Die* a 110 °C com as formulações que não foram filtradas no final da sua preparação, encontram-se presentes no Anexo II. Os resultados obtidos de  $R_{sq}$  dos filmes processados com a formulação de PEDOT:PSS Dry e água millipore sem aditivos encontram-se representados na Figura 21 e dos filmes mais condutores encontram-se presentes na Figura 22.



**Fig.21** - Representação gráfica dos resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ), dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação desenvolvida de PEDOT:PSS Dry e água millipore sem aditivos, sem filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato, com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup>, à temperatura de 110 °C. As barras representadas correspondem à velocidade de: ■ 0,8 m·min<sup>-1</sup>, ■ 0,9 m·min<sup>-1</sup>, ■ 1 m·min<sup>-1</sup> e ■ 1,10 m·min<sup>-1</sup>.

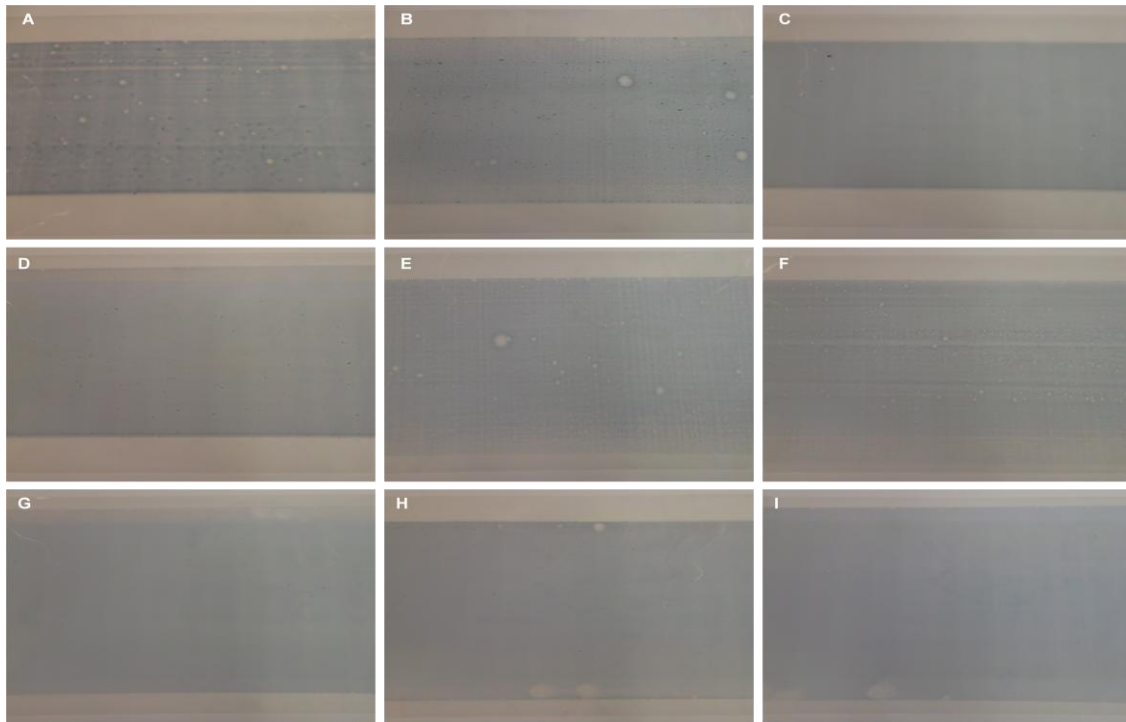




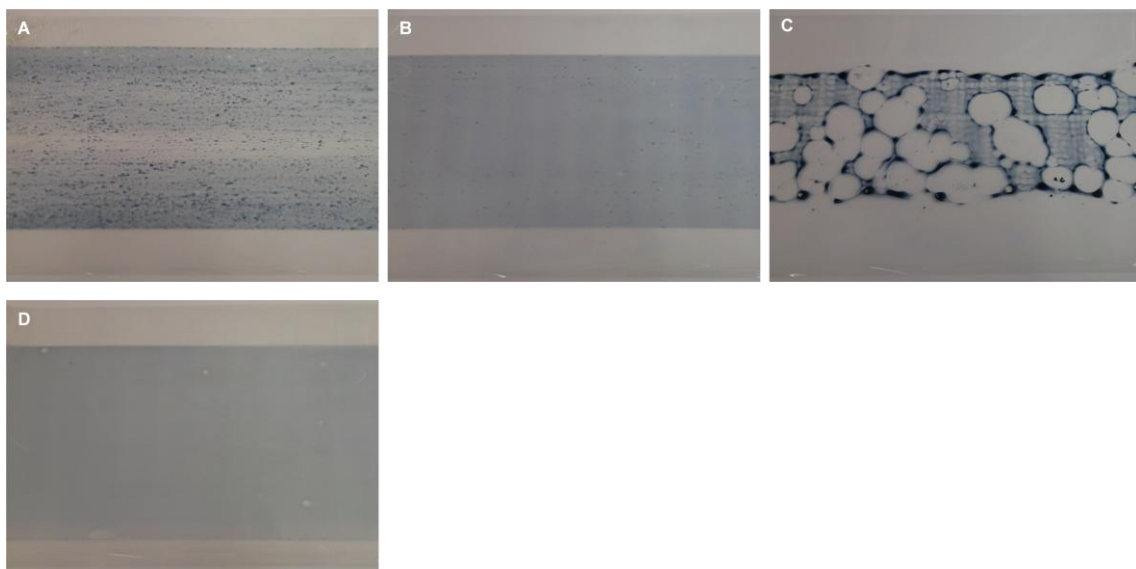
**Fig.22** - Representação gráfica dos melhores resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ), dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com as formulações desenvolvidas, sem filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato, com um caudal de  $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , à temperatura de  $110^\circ\text{C}$ . As barras representadas correspondem à velocidade de de:  $0,8 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $0,9 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $1 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  e  $1,10 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ .

**Tabela 11** - Composição das formulações desenvolvidas, sem filtração no final da sua preparação, com as quais se processaram filmes, pela técnica de *Slot Die* a  $110^\circ\text{C}$ , com baixa resistência de folha.

Formulações	Composição		
	1,2% PEDOT:PSS Dry	Tensioativo	Solvente orgânico
F5		0,2% Triton X-100; 0,03% CTAB	5% EG; 5% DMSO
F38		0,5% Pluronic F-127; 0,03% CTAB	10% DMSO
F52		0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB	1% EG; 4% DMSO
F54		0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB	0,5% Sorbitol; 1% EG; 3,5% DMSO
F56		0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB	0,1% Sorbitol; 4,9% DMSO
F58		0,5% Pluronic F-127	5% DEG

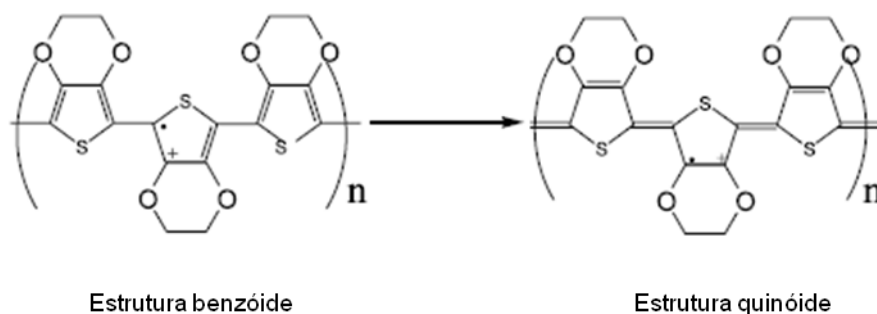


**Fig.23** - Filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de *Slot Die* a 110 °C com as formulações desenvolvidas sem filtração no final da sua preparação. Estes filmes foram processados com as formulações: (A) PEDOT:PSS e água millipore sem aditivos, (B) F5, (C) F37, (D) F38, (E) F41, (F) F42, (G) F52, (H) F53 e (I) F54.



**Fig.24** - Filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de *Slot Die* a 110 °C com as formulações desenvolvidas sem filtração no final da sua preparação. Estes filmes foram processados com as formulações: (A) F55, (B) F56, (C) F57 e (D) F58.

Tendo em conta os resultados obtidos de  $R_{sq}$  verifica-se que os filmes processados com as formulações que contêm aditivos possuem uma  $R_{sq}$  inferior do que os filmes processados com a formulação de PEDOT:PSS Dry e água millipore sem aditivos. Desta forma, é possível concluir que a introdução deste tipo de aditivos nas formulações de PEDOT:PSS origina um decréscimo no valor da resistência de folha dos filmes processados, tornando-os mais condutores. Isto deve-se ao facto dos solventes originarem uma diminuição do tamanho das partículas de PEDOT:PSS através da remoção de excesso de PSS e também por uma mudança conformacional das cadeias de PEDOT, provocando assim um aumento da mobilidade do transportador de carga e por conseguinte o melhoramento da condutividade elétrica [10, 31]. A estrutura ressonante da cadeia de PEDOT altera-se de uma estrutura benzóide, que tem uma conformação em novelo, para uma estrutura quinóide, que tem uma conformação linear ou de novelo expandido [32].



**Fig.25** - Ilustração das estruturas ressonantes, benzóide e quinóide, da cadeia de PEDOT [32].

Observando a Figura 22 é possível concluir que os melhores resultados, isto é, com baixa  $R_{sq}$ , foram obtidos com os filmes processados à velocidade de  $0,8 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ . Mas tendo em conta os restantes resultados presentes nas tabelas no Anexo II, pode-se verificar algumas exceções nos filmes processados com as formulações F41 e F42, onde se obteve melhor resultado de  $R_{sq}$  nos filmes processados à velocidade de  $0,9 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$  e nos filmes processados com a formulação F55 que se obteve melhor resultado de  $R_{sq}$  à velocidade de  $1,10 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Através da Figura 23 pode-se observar que os filmes processados com as formulações que contêm na sua composição Triton X-100 (F5, F41 e F42) parecem ter uma adesão ao substrato mais fraca do que os restantes filmes processados com as formulações que contêm na sua composição Pluronic F-127.

Relativamente ao filme processado com a formulação F57 pode-se observar na Figura 24 que esta formulação tem uma fraca adesão ao substrato, não se tendo por este

motivo efetuado qualquer caracterização ao respetivo filme. A fraca adesão desta formulação ao substrato está relacionada com o facto de nesta formulação não existirem tensioativos, uma vez que o filme processado com a formulação F58, cuja composição é a mesma do que a formulação F57 á exceção da adição do tensioativo Pluronic F-127, possui uma melhor adesão ao substrato PET. Assim, pode-se afirmar que a presença de tensioativos ajuda na adesão da formulação ao substrato e também que o Pluronic F-127 parece desempenhar melhor esse papel do que o Triton X-100. Isto pode estar relacionado com o facto do Pluronic F-127 ser um copolímero tri-bloco, (poli(etilenoglicol))<sub>99</sub>-(poli(propilenoglicol))<sub>69</sub>-(poli(etilenoglicol))<sub>99</sub>, e das cadeias de polipropileno terem a versatilidade de serem essencialmente hidrofílicas a baixas temperaturas e essencialmente hidrofóbicas a elevadas temperaturas [33], permitindo deste modo que as formulações com o Pluronic F-127 no processo de secagem dos filmes se tornem mais hidrofóbicas proporcionando assim uma melhor adesão ao substrato.

Um outro aspeto que também pode ser observado nos filmes das Figuras 23 e 24 é a presença de partículas referentes ao depósito existente nas formulações. Os filmes onde se verifica mais a presença de tais partículas são os processados com as formulações de PEDOT:PSS e água millipore sem aditivos, F5, F37, F38, F53, F55 e F56.

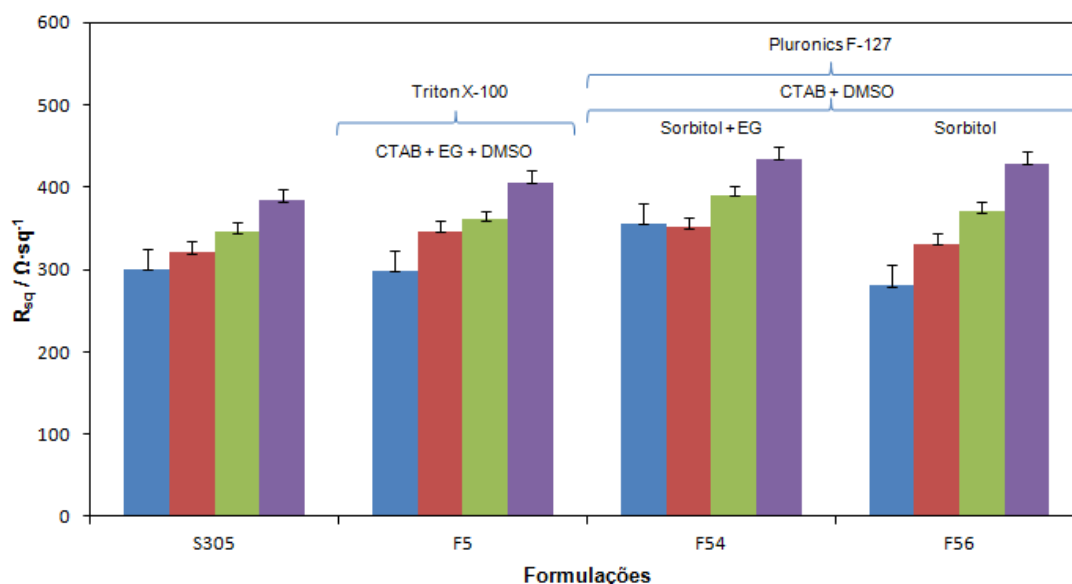
Os filmes finos de PEDOT:PSS processados através da técnica de *Slot Die* com as formulações desenvolvidas sem filtração no final da sua preparação e com baixa  $R_{sq}$ , ou seja, as formulações F5, F38, F52, F54, F56 e F58, foram novamente processados pela técnica de *Slot Die*, mas desta vez utilizando as respetivas formulações filtradas. Estes filmes foram processados nas mesmas condições que os anteriores mas a diferentes temperaturas, ou seja, a 110, 120 e 130 °C.

Todos os resultados obtidos de  $R_{sq}$  dos filmes finos de PEDOT:PSS processados através da técnica de *Slot Die*, com a formulação comercial (S305) e com as formulações desenvolvidas (F5, F38, F52, F54, F56 e F58) que foram sujeitas a filtração no final da sua preparação, a 110, 120 e 130 °C, encontram-se presentes no Anexo II.

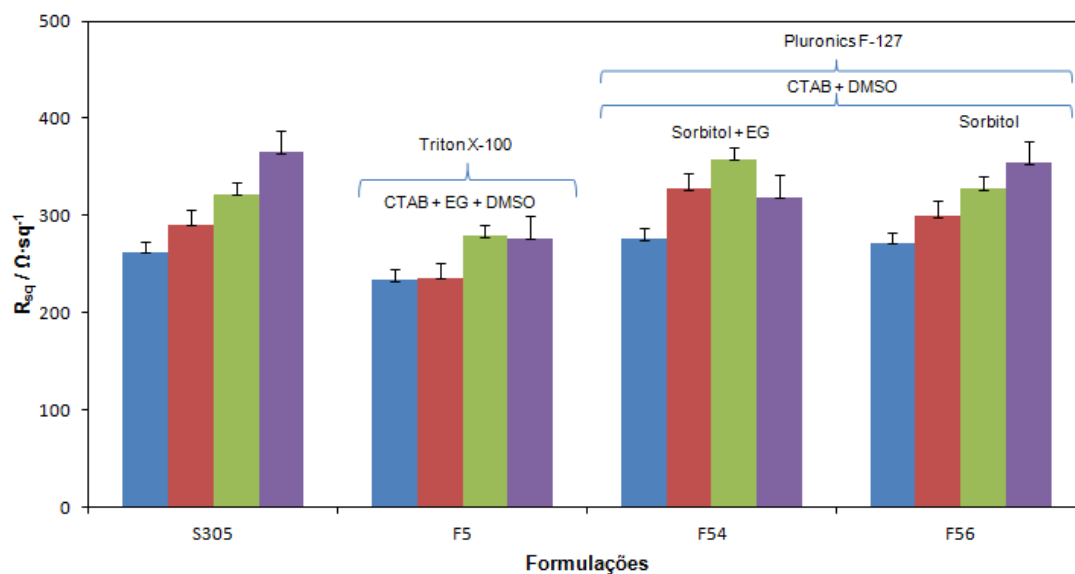
Através dos resultados de  $R_{sq}$  média verifica-se que em geral se obtêm melhores resultados nos filmes que foram processados à velocidade de 0,8 m·min<sup>-1</sup>, como já verificado nos resultados obtidos com os filmes processados com as formulações que não foram submetidas a filtração no final da sua preparação. Também se pode verificar que em geral se obtêm melhores resultados de  $R_{sq}$  média nos filmes

processados à temperatura de 130 °C. Somente nos filmes processados com as formulações F38 e F58 se obtiveram resultados melhores à temperatura de 120 e 110 °C, respetivamente. De um modo geral, verifica-se que quando os filmes são processados a uma temperatura mais elevada, a  $R_{sq}$  dos filmes tende a diminuir. Assim, pode-se afirmar que a temperatura utilizada no processamento dos filmes finos de PEDOT:PSS também é um fator importante para se conseguir baixar a  $R_{sq}$  dos respetivos filmes. Os filmes com os quais se obteve uma  $R_{sq}$  mais baixa foram os processados com as formulações desenvolvidas F5, F54 e F56 a 130 °C.

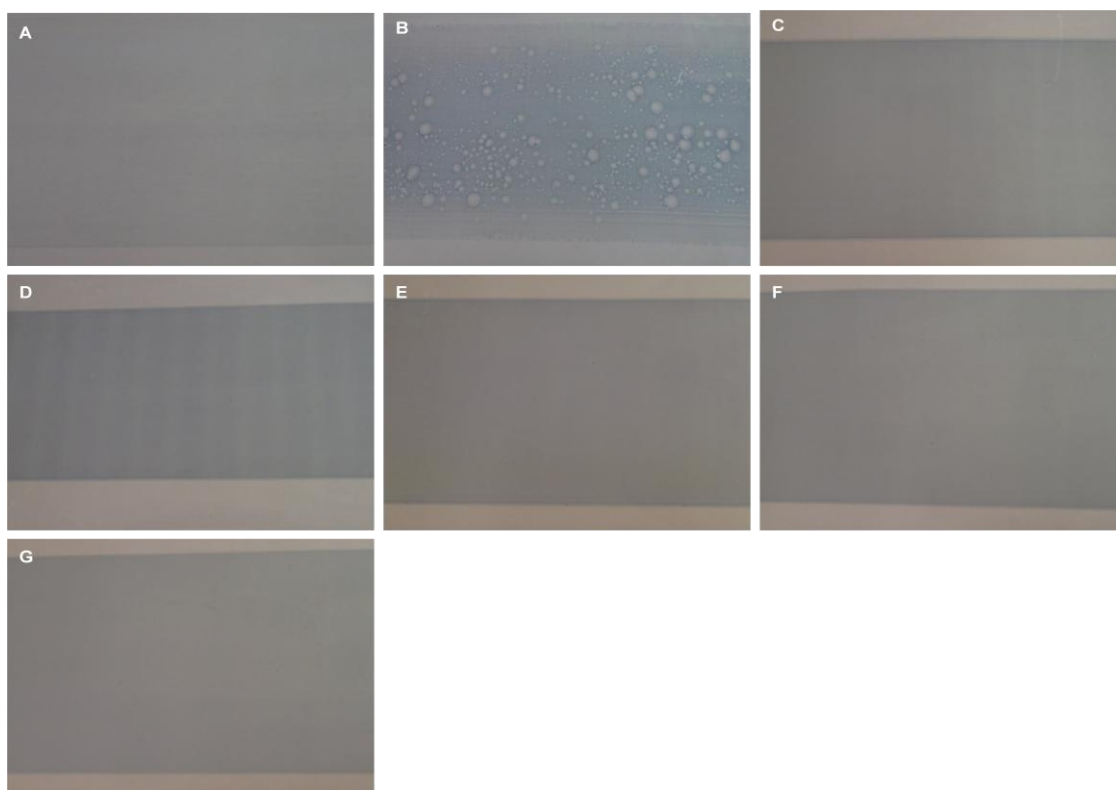
Nas Figuras 26 e 27 encontram-se representados os resultados de  $R_{sq}$  dos filmes desenvolvidos com a formulação comercial (S305) e com as formulações F5, F54 e F56, à temperatura de 110 e 130 °C, respetivamente.



**Fig.26** - Representação gráfica dos resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ), dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação comercial (S305) e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> à temperatura de 110 °C. As barras representadas correspondem à velocidade de: ■ 0,8 m·min<sup>-1</sup>, ■ 0,9 m·min<sup>-1</sup>, ■ 1 m·min<sup>-1</sup> e ■ 1,10 m·min<sup>-1</sup>.



**Fig.27** - Representação gráfica dos resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ), dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação comercial (S305) e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> à temperatura de 130 °C. As barras representadas correspondem à velocidade de de: ■ 0,8 m·min<sup>-1</sup>, ■ 0,9 m·min<sup>-1</sup>, ■ 1 m·min<sup>-1</sup> e ■ 1,10 m·min<sup>-1</sup>.



**Fig.28** - Filmes finos de PEDOT:PSS processados através da técnica de *Slot Die* utilizando a formulação comercial (S305) e as formulações desenvolvidas que foram submetidas a filtração no final da sua preparação. Os filmes foram processados com as seguintes formulações: (A) S305, (B) F5, (C) F38, (D) F52, (E) F54, (F) F56 e (G) F58.

Relativamente aos filmes processados pela técnica de *Slot Die* com as formulações desenvolvidas que foram submetidas a filtração no final da sua preparação, pode-se verificar através da Figura 28 que são uniformes. Também se pode observar que os filmes processados com a formulação F5 que contém na sua composição Triton X-100 possuem uma fraca adesão ao substrato PET e que os restantes filmes processados com formulações que contém na sua composição Pluronic F-127, têm uma melhor adesão ao substrato. Para além destes aspetos também é possível verificar a ausência de partículas, referentes ao depósito existente nas formulações, nos filmes. Desta forma, pode-se afirmar que a filtração das formulações efetuada no final da sua preparação fez diminuir a presença de tais partículas nos filmes.

Os filmes finos de PEDOT:PSS processados através da técnica de *Slot Die* com as formulações filtradas no final da sua preparação e com baixa  $R_{sq}$  média, ou seja, os filmes processados com as formulações comercial (S305), F5, F54 e F56, foram sujeitos a ensaios de resistência ao dano por flexão. Após os filmes terem sido submetidos a estes testes foram efetuadas novamente medições de  $R_{sq}$  com o intuito de se verificar se houve alguma alteração às suas propriedades elétricas. Os resultados obtidos de  $R_{sq}$  após estes ensaios estão presentes na Tabela 12.

**Tabela 12** - Resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS após os ensaios de resistência ao dano por flexão dos filmes processados pela técnica de *Slot Die*, com a formulação comercial (S305) e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação e com  $R_{sq}$  mais baixa.

Formulação	Caudal / mL·min <sup>-1</sup>	T / °C	Velocidade / m·min <sup>-1</sup>	Amostras	R <sub>sq</sub> / Ω·sq <sup>-1</sup>	R <sub>sq</sub> / Ω·sq <sup>-1</sup> (média)	
S305	2	130	0,8	1	262,5 ± 0,1	262 ± 8	
				2	269,6 ± 0,3		
				3	253,9 ± 0,4		
F5					1	205 ± 1	217 ± 18
				2	238 ± 1		
				3	208 ± 1		
F54					1	298,8 ± 0,7	290 ± 10
				2	290,9 ± 0,7		
				3	279,7 ± 0,8		
F56					1	283,4 ± 0,8	286 ± 2
				2	288,3 ± 0,5		
				3	286,8 ± 0,4		

**Tabela 13** - Resistência de folha ( $R_{sq}$ ) média dos filmes finos de PEDOT:PSS, antes e após os ensaios de resistência ao dano por flexão, dos filmes processados com a formulação comercial (S305) e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação e com  $R_{sq}$  mais baixa.

Formulação	Caudal / mL·min <sup>-1</sup>	T / °C	Velocidade / m·min <sup>-1</sup>	Antes	Após
				$R_{sq} / \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ (média)	$R_{sq} / \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ (média)
S305	2	130	0,8	263 ± 17	262 ± 8
F5				234 ± 20	217 ± 18
F54				276 ± 4	290 ± 10
F56				272 ± 3	286 ± 2

Tendo em conta os resultados obtidos de resistência de folha antes e após os ensaios de resistência ao dano por flexão pode-se verificar que de um modo geral os filmes finos de PEDOT:PSS possuem uma elevada resistência à flexão, ou seja, uma elevada resistência mecânica, uma vez que os valores de resistência de folha praticamente não se alteraram muito.

### 3.3.2. Propriedades óticas

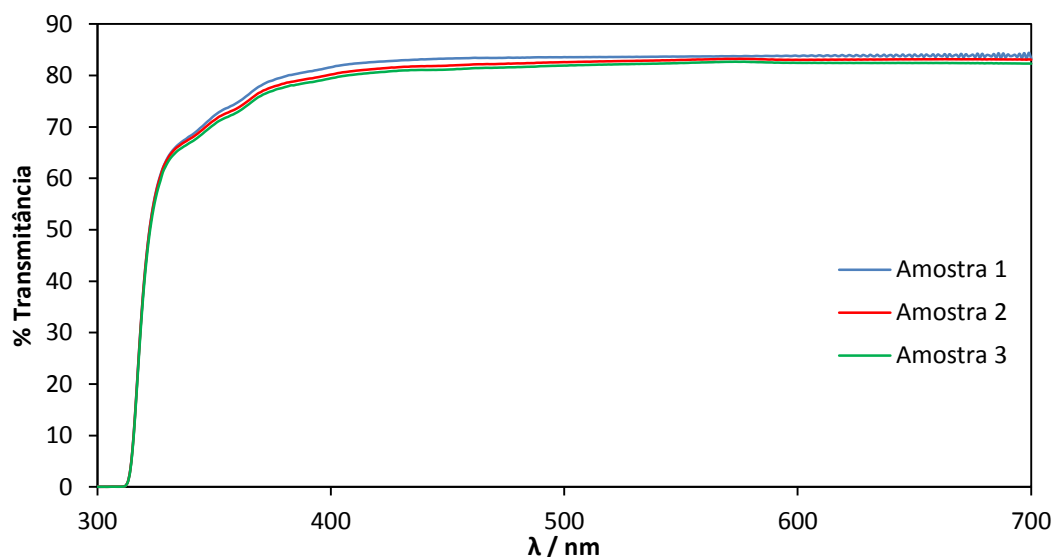
A caraterização ótica foi realizada nos filmes finos de PEDOT:PSS processados através da técnica de *Slot Die* com a formulação comercial e com as formulações desenvolvidas. Relativamente às formulações desenvolvidas, foram caraterizadas tanto as submetidas como as não submetidas a filtração no final da sua preparação.

Os resultados obtidos da caraterização ótica, na região do visível do espectro eletromagnético, dos filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de *Slot Die* com as formulações desenvolvidas sem filtração no final da sua preparação encontram-se presentes no Anexo III. Relativamente aos respetivos resultados obtidos pode-se verificar que a transmitância dos filmes, de um modo geral, é relativamente equivalente.

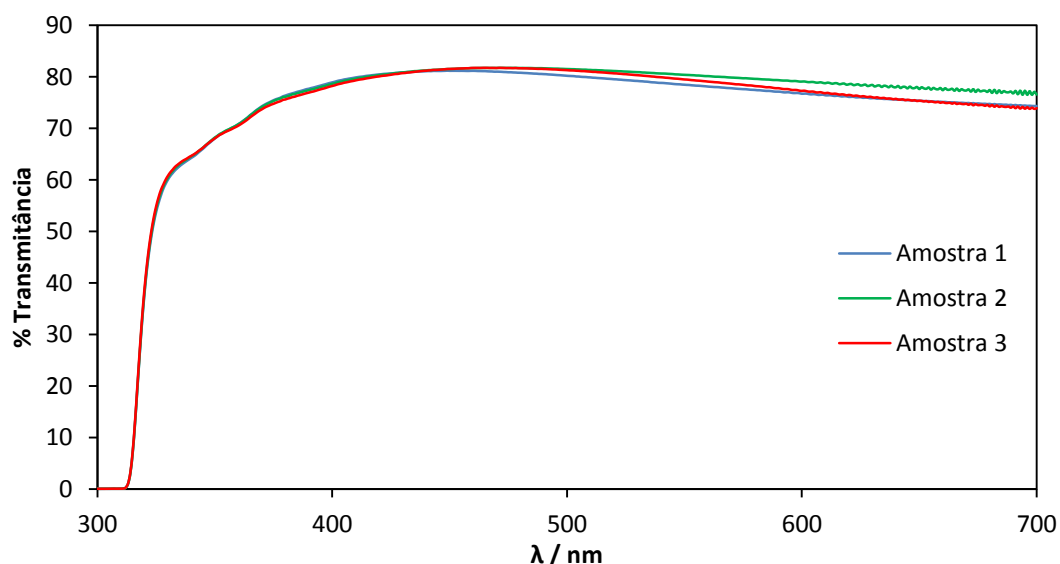
Quanto aos resultados obtidos da caraterização ótica, na região do visível, dos filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de *Slot Die* com a formulação comercial e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação, encontram-se presentes no Anexo III. Os espectros dos filmes processados com baixa  $R_{sq}$  média, ou seja, os filmes processados com a formulação



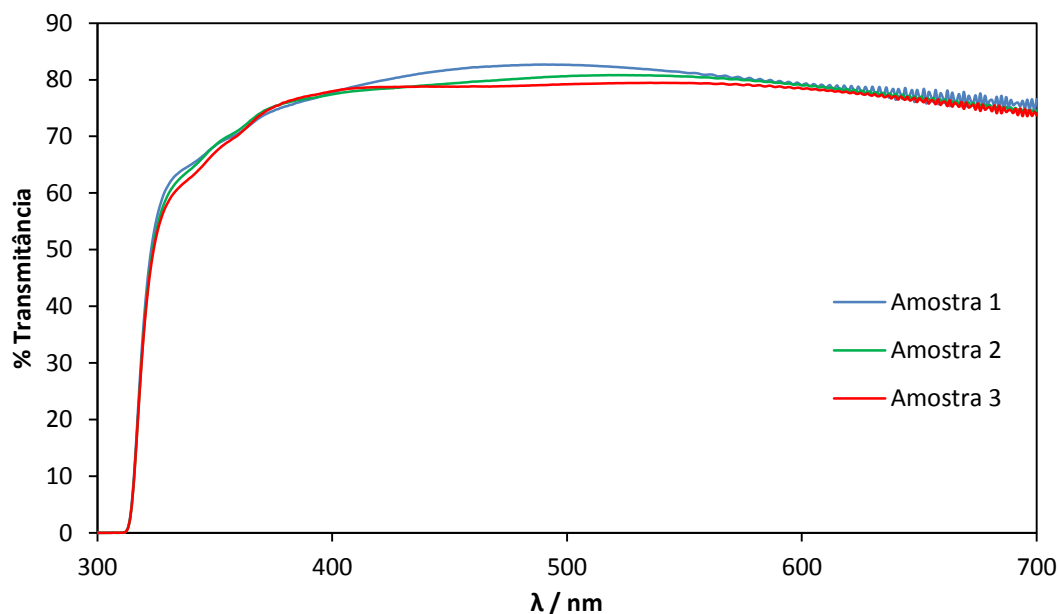
comercial e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação (F5, F54 e F56) a 130 °C utilizando um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> e uma velocidade de 0,8 m·min<sup>-1</sup>, encontram-se representados desde a Figura 29 à Figura 32.



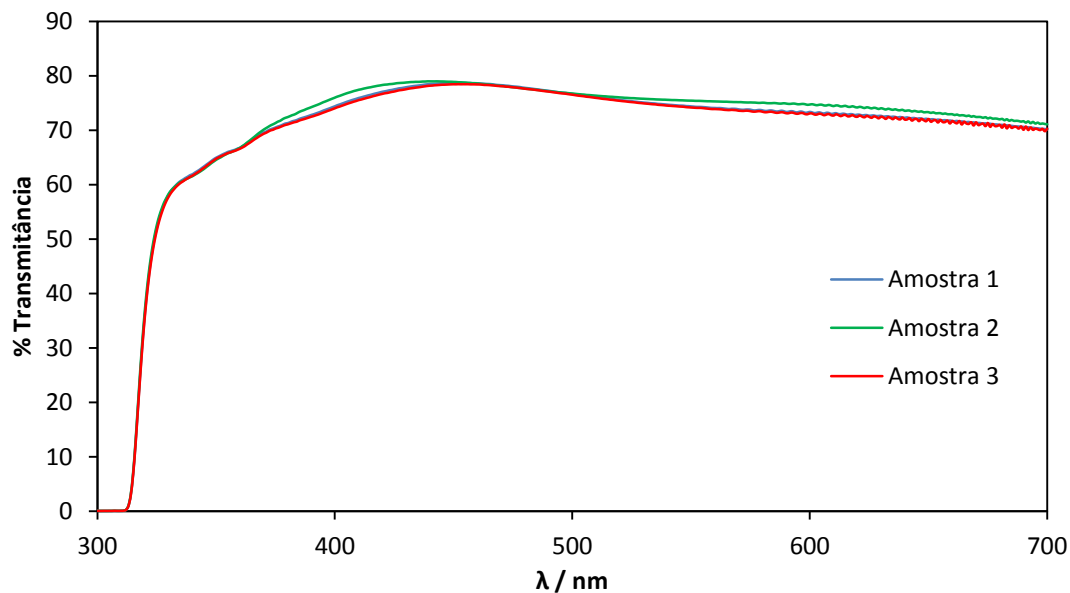
**Fig.29** - Representação do espectro de cada amostra do filme fino de PEDOT:PSS processado pela técnica de *Slot Die* a 130 °C com a formulação comercial, com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> e com uma velocidade de deslocamento do substrato de 0,8 m·min<sup>-1</sup>. As amostras 1, 2 e 3 foram retiradas da parte inicial, do meio e da parte final do filme, respetivamente.



**Fig.30** - Representação do espectro de cada amostra do filme fino de PEDOT:PSS processado pela técnica de *Slot Die* a 130 °C com a formulação F5 filtrada no final da sua preparação, com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> e com uma velocidade de deslocamento do substrato de 0,8 m·min<sup>-1</sup>. As amostras 1, 2 e 3 foram retiradas da parte inicial, do meio e da parte final do filme, respetivamente.



**Fig.31** - Representação do espectro de cada amostra do filme fino de PEDOT:PSS processado pela técnica de *Slot Die* a 130 °C com a formulação F54 filtrada no final da sua preparação, com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> e com uma velocidade de deslocamento do substrato de 0,8 m·min<sup>-1</sup>. As amostras 1, 2 e 3 foram retiradas da parte inicial, do meio e da parte final do filme, respetivamente.



**Fig.32**- Representação do espectro de cada amostra do filme fino de PEDOT:PSS processado pela técnica de *Slot Die* a 130 °C com a formulação F56 filtrada no final da sua preparação, com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> e com uma velocidade de deslocamento do substrato de 0,8 m·min<sup>-1</sup>. As amostras 1, 2 e 3 foram retiradas da parte inicial, do meio e da parte final do filme, respetivamente.

Tendo em conta os resultados obtidos da caracterização ótica dos filmes processados através da técnica de *Slot Die* verifica-se que os filmes de PEDOT:PSS possuem uma elevada transmitância. Também se pode observar que a transmitância da maioria dos filmes processados com a formulação comercial está acima dos 80 % enquanto que a transmitância dos filmes processados com as formulações desenvolvidas está abaixo ou próxima dos 80%. Para além destes aspetos também pode-se verificar que de um modo geral os filmes com uma transmitância mais elevada têm uma resistência de folha mais elevada.

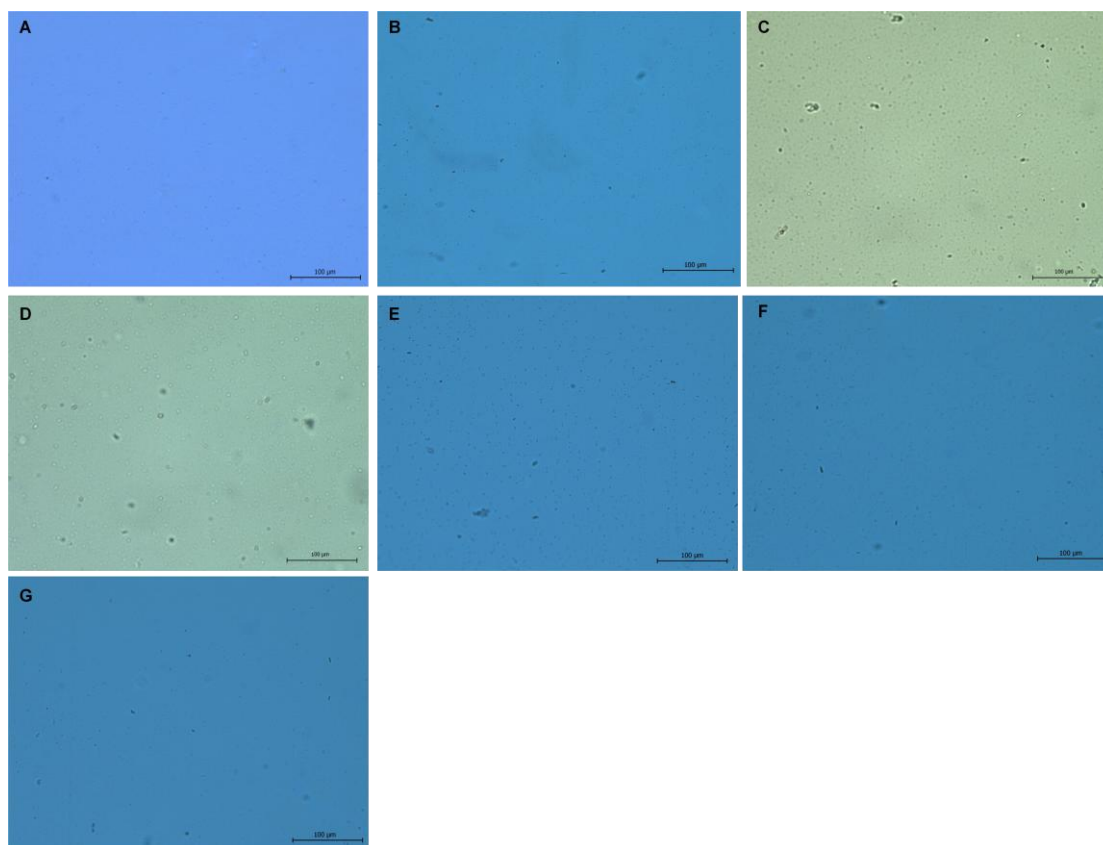
### 3.3.3. Morfologia

Os filmes processados pela técnica de *Slot Die* com a formulação comercial e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação, foram caracterizados morfológicamente por Microscopia de Luz, AFM e SEM.

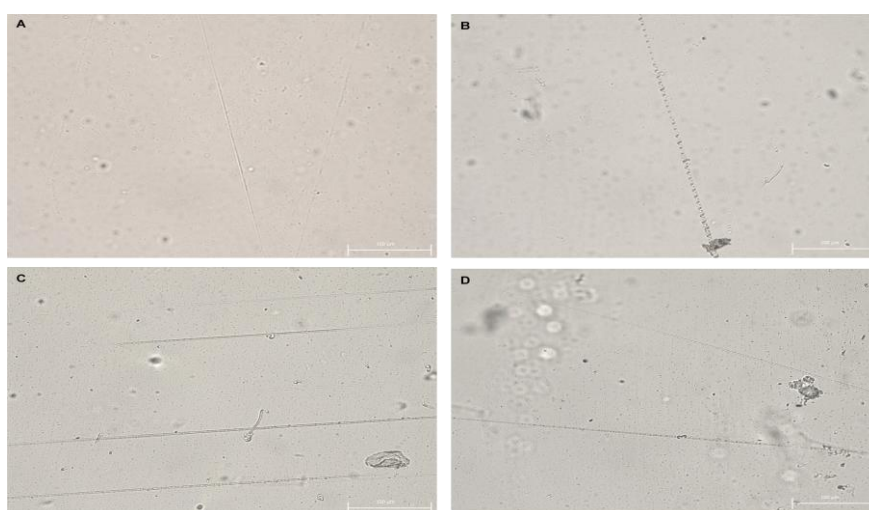
#### Microscopia de Luz

Os filmes processados através da técnica de *Slot Die* com a formulação comercial e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação (F5, F38, F52, F54, F56 e F58), foram observados por microscopia de luz. Os respetivos filmes foram os que se obtiveram melhores resultados de  $R_{sq}$  nos filmes processados com as formulações desenvolvidas sem filtração no final da sua preparação. As micrografias dos filmes observados encontram-se presentes na Figura 33.

Os filmes processados através da técnica de *Slot Die* e que foram submetidos aos ensaios de resistência ao dano por flexão, ou seja, os processados com a formulação comercial e com as formulações F5, F54 e F56, desenvolvidas com filtração no final da sua preparação, também foram observados por microscopia de luz após os respetivos ensaios. As micrografias dos filmes que foram submetidos aos ensaios de resistência ao dano por flexão encontram-se presentes na Figura 34.



**Fig.33** - Micrografias dos filmes finos de PEDOT:PSS processados através da técnica de *Slot Die* com a formulação comercial e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação. Os respetivos filmes foram processados com as formulações: (A) comercial, (B) F5, (C) F38, (D) F52, (E) F54, (F) F56 e (G) F58. Escala: 100 µm.



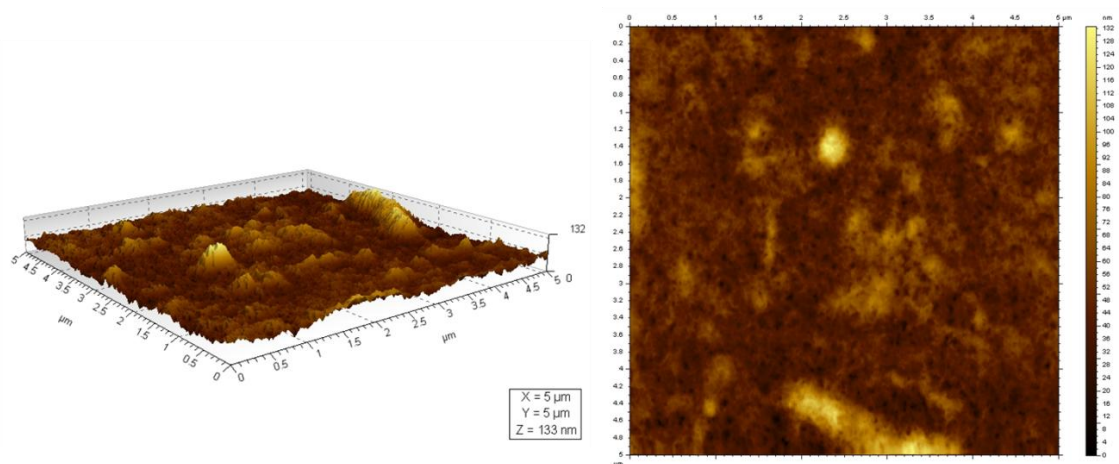
**Fig.34** - Micrografias dos filmes finos de PEDOT:PSS processados através da técnica de *Slot Die* com a formulação comercial e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação, que foram submetidos a ensaios de resistência ao dano por flexão. Os respetivos filmes foram processados com as formulações: (A) comercial, (B) F5, (C) F54 e (D) F56. Escala: 100 µm.

Relativamente aos resultados obtidos da caracterização por microscopia de luz verifica-se que os filmes processados através da técnica de *Slot Die*, tanto com a formulação comercial como com as formulações desenvolvidas, são bastante uniformes, como se pode observar através das micrografias presentes na Figura 33.

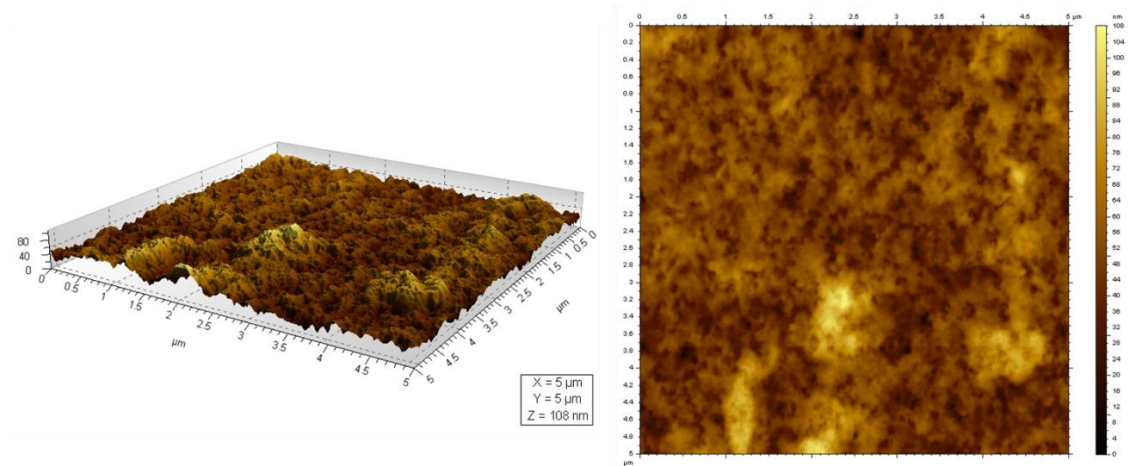
Quanto à caracterização por microscopia de luz dos filmes que foram submetidos a ensaios de resistência ao dano por flexão pode-se verificar, através da Figura 34, a existência de algumas linhas de fratura nos filmes. Mas apesar de se verificar tais defeitos nos respetivos filmes pode-se afirmar que têm uma elevada resistência mecânica, pois não ficaram completamente danificados.

### Microscopia de Força Atómica (AFM)

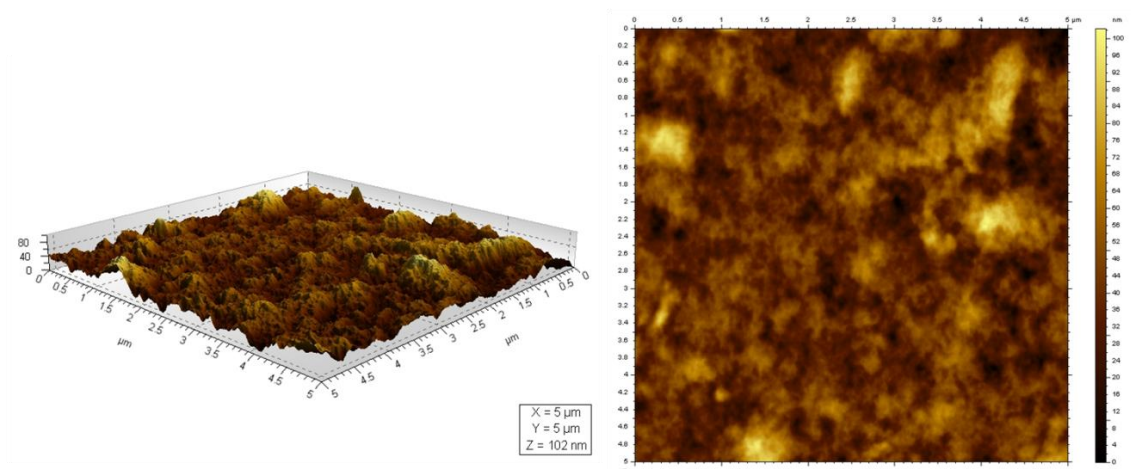
Os filmes processados através da técnica de *Slot Die* com a formulação comercial e com as formulações desenvolvidas com filtração no final na sua preparação (F5, F38, F52, F54, F56 e F58), foram caracterizados por AFM. Os filmes caracterizados foram os em que se obtiveram melhores resultados de  $R_{sq}$ , nos filmes processados com as formulações desenvolvidas sem filtração no final da sua preparação. As imagens obtidas dos respetivos filmes caracterizados por AFM encontram-se presentes desde a Figura 35 até à Figura 41. Os resultados obtidos desta caracterização podem ser encontrados na Tabela 14.



**Fig.35** - Imagem de AFM do filme fino de PEDOT:PSS processado, através da técnica de *Slot Die*, com a formulação comercial em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita.

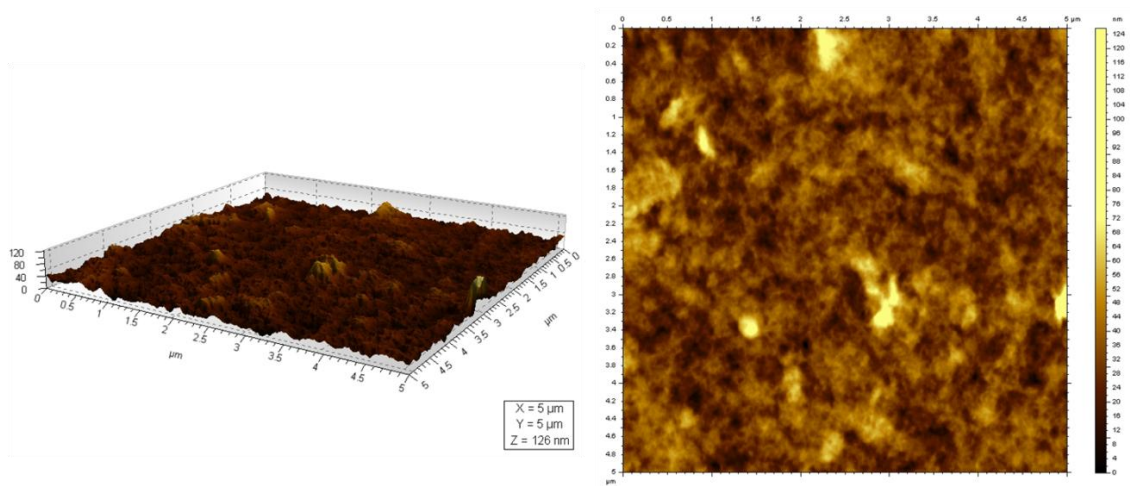


**Fig.36** - Imagem de AFM do filme fino de PEDOT:PSS processado, através da técnica de *Slot Die*, com a formulação F5 desenvolvida com filtração no final da sua preparação em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita.

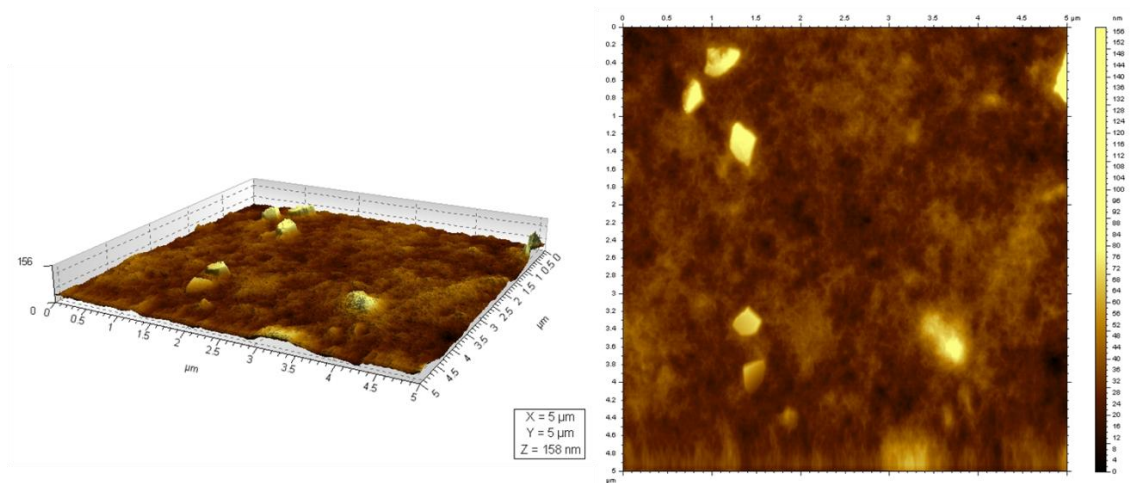


**Fig.37** - Imagem de AFM do filme fino de PEDOT:PSS processado, através da técnica de *Slot Die*, com a formulação F38 desenvolvida com filtração no final da sua preparação em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita.

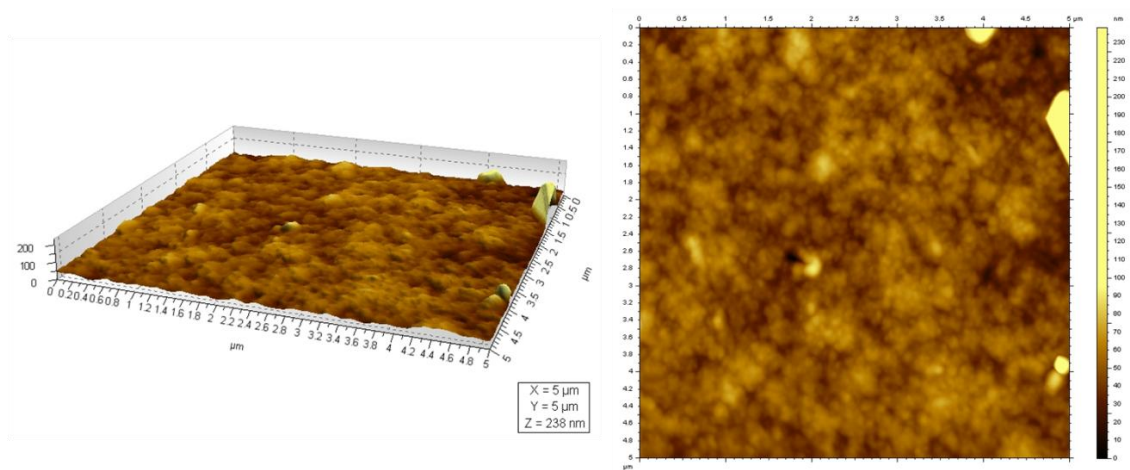




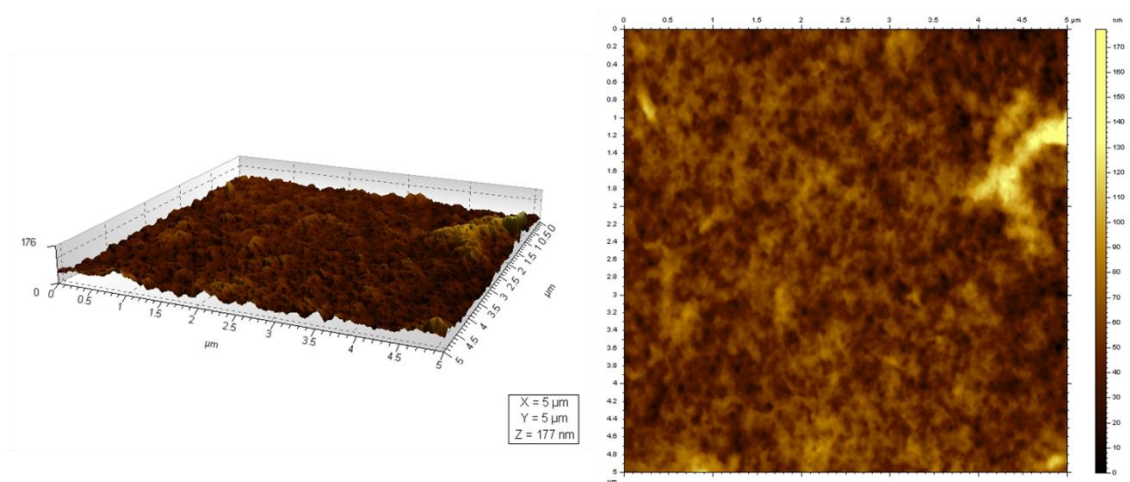
**Fig.38** - Imagem de AFM do filme fino de PEDOT:PSS processado, através da técnica de *Slot Die*, com a formulação F52 desenvolvida com filtração no final da sua preparação em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita.



**Fig.39** - Imagem de AFM do filme fino de PEDOT:PSS processado, através da técnica de *Slot Die*, com a formulação F54 desenvolvida com filtração no final da sua preparação em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita.



**Fig.40** - Imagem de AFM do filme fino de PEDOT:PSS processado, através da técnica de *Slot Die*, com a formulação F56 desenvolvida com filtração no final da sua preparação em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita.



**Fig.41** - Imagem de AFM do filme fino de PEDOT:PSS processado, através da técnica de *Slot Die*, com a formulação F58 desenvolvida com filtração no final da sua preparação em 3D à esquerda e imagem topográfica à direita.



**Tabela 14** - Rugosidade média aritmética ( $R_a$ ) e rugosidade média quadrática ( $R_q$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados, através da técnica de *Slot Die*, com a formulação comercial (S305) e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação.

Formulação	Caudal / $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	Velocidade / $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	$R_a$ / nm	$R_q$ / nm
S305	2	0,8	9,3	13,4
F5			9,1	12,1
F38			10,3	13,6
F52			7,4	10,1
F54			6,1	9,6
F56			7,4	13,7
F58			11,2	15,9

Relativamente aos resultados obtidos, da caracterização de AFM, verifica-se que o filme processado com a formulação F5 é o que tem uma rugosidade média aritmética mais próxima do filme processado com a formulação comercial.

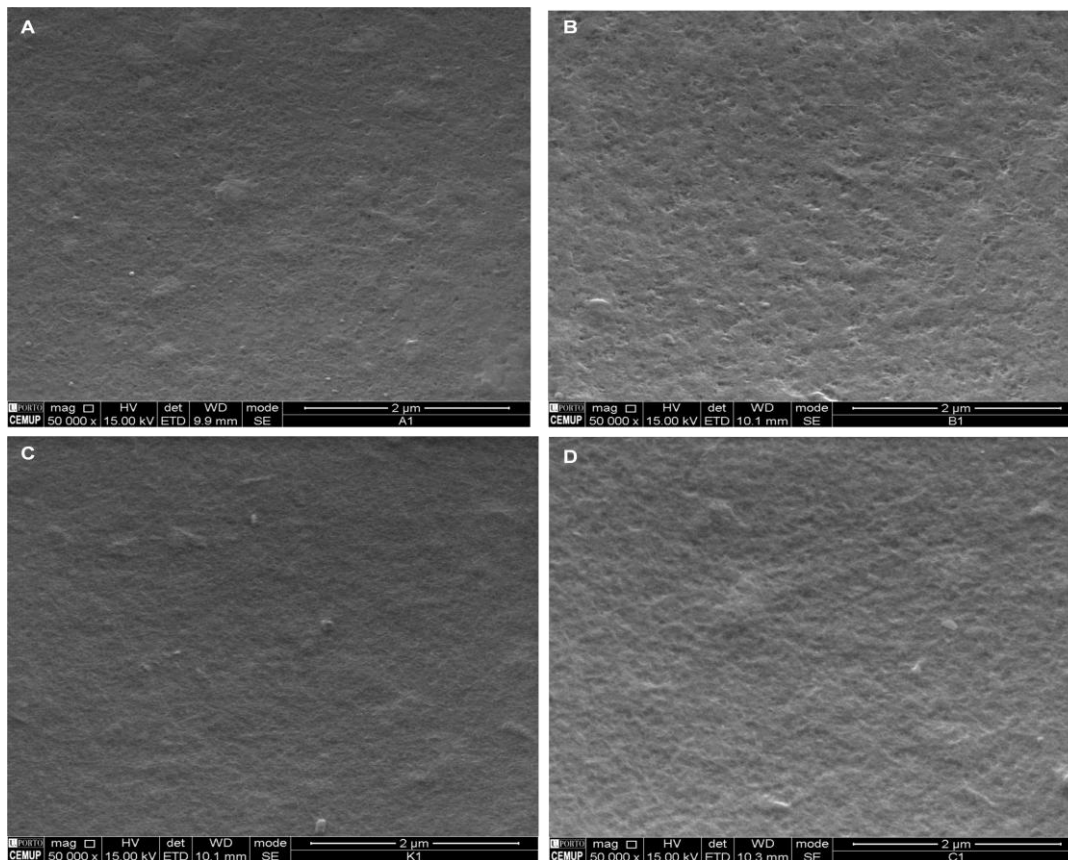
As formulações F5, F38, F52, F54 e F56 têm na sua composição DMSO, em percentagens mássica diferentes, sendo que a formulação F54 é a que contém uma percentagem mais baixa (3,5%) e a formulação F38 uma percentagem mais elevada (10%). Dos filmes processados com as respetivas formulações desenvolvidas verifica-se que o filme processado com a formulação F54 é o que tem uma rugosidade mais baixa (6,1 nm) e o processado com a formulação F38 tem uma rugosidade mais elevada (10,3 nm). Assim, pode-se afirmar que a presença de DMSO tem grande influência na rugosidade do filme.

Os filmes processados com as formulações F38 e F58 são os que possuem uma rugosidade mais elevada, 10,3 nm e 11,2 nm, respetivamente. Tendo em conta que a formulação F38 tem na sua composição uma percentagem mássica de 10% de DMSO e a formulação F58 tem 5% de dietilenoglicol (DEG). Deste modo, pode afirmar-se que o DEG tem maior tendência para originar um aumento de rugosidade.

#### Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM)

Os filmes processados através da técnica de *Slot Die* com a formulação comercial e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação (F5, F54 e F56), ou seja, com as formulações com as quais se obteve uma  $R_{sq}$  mais baixa, foram

caraterizados por SEM. As micrografias obtidas da respetiva caraterização encontram-se presentes na Figura 42.



**Fig.42** - Micrografias da caraterização por SEM dos filmes finos de PEDOT:PSS processados, através da técnica de *Slot Die*, com a formulação comercial e com as formulações desenvolvidas com filtração no final da sua preparação com  $R_{sq}$  mais baixa. Os respetivos filmes foram processados com as formulações: (A) comercial, (B) F5, (C) F54 e (D) F56.

As micrografias de SEM revelam duas regiões distintas, uma brilhante que corresponde à presença de PEDOT e outra mais escura relativa à presença de PSS [1]. Tendo em conta as micrografias obtidas da caraterização por SEM, presentes na Figura 42, pode-se afirmar que os filmes de PEDOT:PSS processados através da técnica de *Slot Die* apresentam uma deposição homogénea e uma superfície uniforme, como também observado através da caraterização por microscopia de luz.

### 3.4. Análise global dos resultados

O substrato PET utilizado no processamento dos filmes finos de polímero PEDOT:PSS possui uma superfície com carácter relativamente hidrofóbico e baixa rugosidade. Relativamente às formulações desenvolvidas, verificou-se que aquelas que possuem na sua composição o tensioativo Pluronic F-127 (co-polímero de bloco) apresentam valores de viscosidade e de ângulos de contacto ( $\theta_c$ ) com o substrato PET próximos dos da formulação comercial (S305), em particular, a formulação F58 que contém Pluronic F-127 e dietilenoglicol é a que apresenta melhores resultados, em termos de semelhança de propriedades com a formulação comercial. Deve ainda salientar-se que as formulações contendo Triton X-100 (tensioativo não-iónico de baixo peso molecular) apresentam valores de  $\theta_c$  ainda mais baixos do que a comercial e as que contêm Pluronic F-127, o que implica que possuem ainda maior capacidade de molhagem do substrato PET.

Quanto à tensão superficial ( $\gamma$ ), verificou-se que as formulações desenvolvidas possuem uma tensão superficial muito superior à da comercial, o que nos permite inferir que esta terá na sua composição tensioativos de muito elevado desempenho interfacial ou uma percentagem significativa de solventes orgânicos solúveis em água, os quais acarretam também um abaixamento considerável da  $\gamma$  da solução aquosa. Deste modo, uma possibilidade para diminuir a tensão superficial das formulações é a utilização de tensioativos muito eficientes superficialmente ou de misturas de tensioativos com propriedades sinérgicas (do tipo iónico/não-iónico ou catiónico/aniónico), as quais podem proporcionar também uma boa molhagem e adesão da formulação ao substrato.

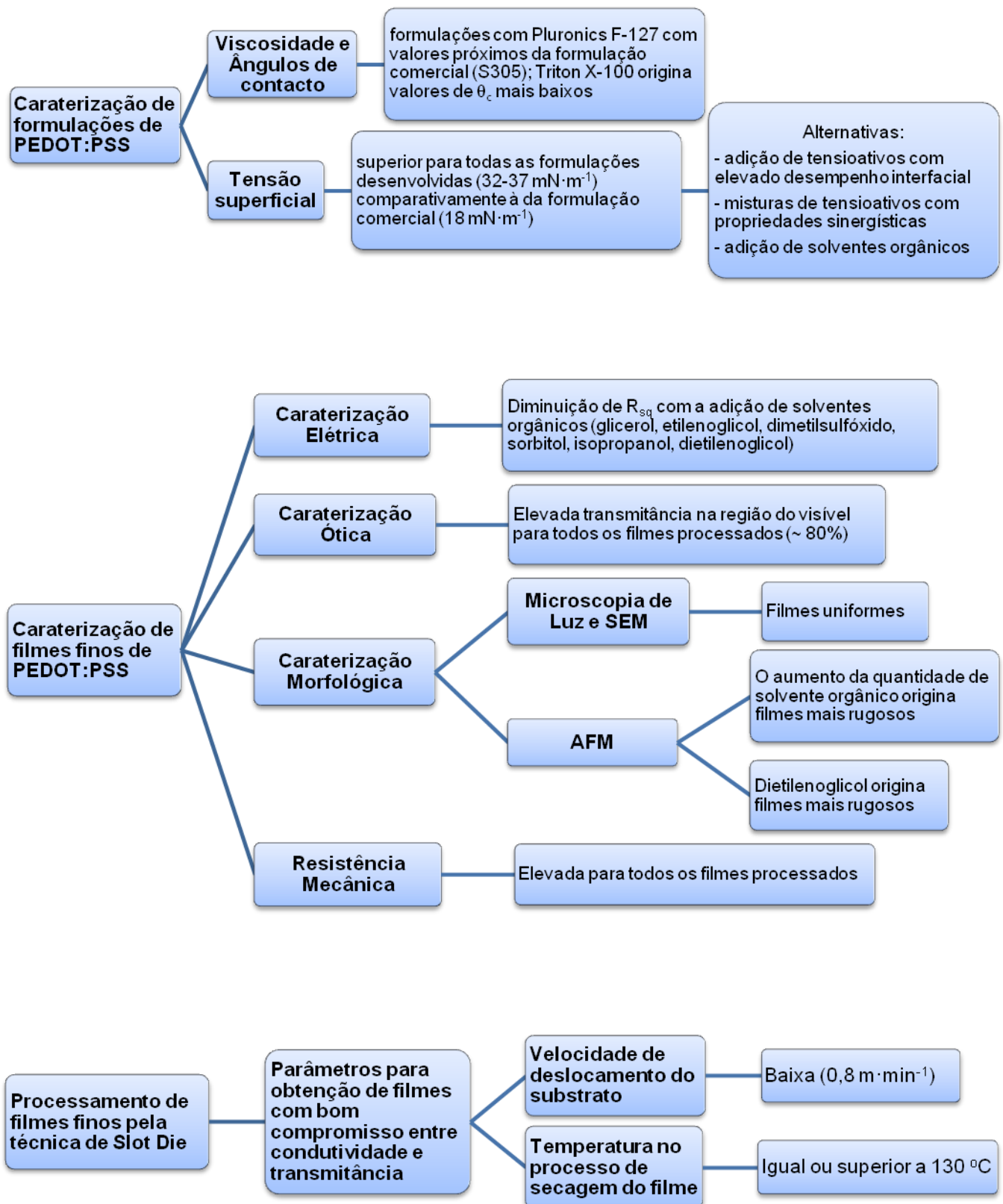
Quanto aos filmes finos de PEDOT:PSS processados observou-se que a presença de tensioativos melhora a adesão de PEDOT:PSS ao substrato, principalmente o Pluronic F-127, devido ao facto de ser um copolímero tri-bloco e também pelas cadeias do bloco de poli(propilenoglicol) serem hidrofóbicas a elevadas temperaturas, permitindo assim que no processo de secagem do filme haja uma interação mais forte do filme com o substrato. Através das propriedades elétricas dos filmes verificou-se que a adição de solventes orgânicos (glicerol, etilenoglicol, dimetilsulfóxido, sorbitol, isopropanol, dietilenoglicol) origina filmes mais condutores, isto é, com baixa resistência de folha ( $R_{sq}$ ). Pressupõe-se que o solvente orgânico ao interagir com as cadeias de PEDOT origina uma mudança na sua conformação em novelo para uma conformação linear ou de novelo expandido, provocando assim um aumento da

mobilidade do transportador de carga e por conseguinte uma melhoria na condutividade elétrica.

Tendo em conta a caracterização ótica verificou-se que os filmes processados com as formulações desenvolvidas apesar de não apresentarem uma transmitância tão elevada como a dos filmes processados com a comercial, possuem uma transmitância muito próxima ou um pouco acima dos 80%. Tendo em conta a morfologia dos filmes, observou-se tanto por microscopia de luz como por SEM que os filmes finos de PEDOT:PSS são uniformes. Por AFM verificou-se que aumentando a quantidade de solvente orgânico a rugosidade dos filmes aumenta e que os solventes dimetilsulfóxido (DMSO) e dietilenoglicol (DEG) são os que originam maior rugosidade; contudo, o componente DEG é o que origina filmes mais rugosos.

Através da caracterização elétrica e morfológica realizada aos filmes finos de PEDOT:PSS, após terem sido submetidos ao teste de resistência ao dano por flexão, verificou-se que se trata de filmes com elevada resistência mecânica, dado que a sua  $R_{sq}$ , antes e após o referido teste, praticamente não se alterou, e também por ter-se observado através da microscopia de luz que os filmes apesar de apresentarem algumas linhas de fraturas não se encontram completamente danificados.

Relativamente ao processamento dos filmes finos pela técnica de *Slot Die*, observou-se que alguns parâmetros, tais como, a temperatura de secagem dos filmes e a velocidade de deslocamento do substrato também afetam os valores de  $R_{sq}$  dos filmes. Em geral, os filmes com uma  $R_{sq}$  mais baixa foram os processados à temperatura mais elevada (130 °C) e com uma velocidade de deslocamento do substrato mais baixa (0,8 m·min<sup>-1</sup>). Assim, para se obter filmes com bom compromisso entre a condutividade e a transmitância pela referida técnica, eles deverão ser processados a temperatura igual ou superior a 130 °C e a baixa velocidade de deslocamento do substrato.



**Fig.43** - Diagrama esquemático das principais conclusões obtidas neste trabalho relativamente à caracterização das formulações e filmes finos de PEDOT:PSS e aos parâmetros de processamento de filmes finos pela técnica de Slot Die.

## 4. Conclusão

Neste trabalho, foram desenvolvidas formulações de PEDOT:PSS com diferente composição química, com o objetivo de se processar filmes finos com propriedades óticas, morfológicas, elétricas e mecânicas idênticas às obtidas por utilização de uma formulação comercial (Orgacon S305). A partir da medição de viscosidade das formulações e do ângulo de contacto por elas formado no substrato utilizado (PET), verificou-se que os valores obtidos são bastante próximos dos originados pela formulação comercial. De todas as formulações desenvolvidas, as que contêm na sua composição o tensioativo Pluronic F-127 (um co-polímero tribloco anfifílico) apresentam valores de viscosidade e de ângulo de contacto mais próximos dos valores obtidos com a formulação comercial, comparativamente às formulações contendo o tensioativo Triton X-100. Quanto aos resultados de tensão superficial, verifica-se que as formulações preparadas com Pluronic F-127 apresentam valores semelhantes entre si ( $\gamma \approx 37 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) e ligeiramente superiores à formulação contendo Triton X-100 ( $\gamma \approx 32 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), apresentando, no entanto, todas elas valores superiores aos da formulação comercial ( $\gamma \approx 18 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Para além de todos estes aspetos, também se verificou nas formulações preparadas a existência de sedimentação, contrariamente ao que acontece com a formulação comercial.

Tendo como base os resultados da caracterização efetuada aos filmes de PEDOT:PSS processados com todas as novas formulações, pode concluir-se que a utilização de solventes orgânicos origina um decréscimo significativo no valor da resistência de folha ( $R_{sq}$ ). Porém, estes aditivos, em particular, o dimetilssulfóxido e o dietilenoglicol, originam filmes com maior rugosidade. A utilização de diferentes temperaturas no processamento dos filmes afeta de forma direta o valor de  $R_{sq}$ , tendo-se verificado que temperaturas superiores (130 °C) originam valores de  $R_{sq}$  inferiores.

Para além destes factos, verificou-se que os filmes finos de PEDOT:PSS são morfologicamente uniformes à escala micrométrica e possuem uma elevada transmitância na região do visível. Através dos testes mecânicos efetuados, verificou-se ainda que a  $R_{sq}$  não varia consideravelmente após vários ciclos de flexão, podendo assim concluir-se que os filmes possuem uma elevada resistência mecânica.

A utilização do *Spin Coating* no processamento inicial de filmes de PEDOT:PSS permitiu efetuar uma pré-seleção das formulações, tendo como base a medição da  $R_{sq}$  dos respetivos filmes, para um posterior processamento de maior escala num sistema rolo a rolo. A utilização da técnica de *Slot Die* num sistema contínuo (rolo a rolo),

permitiu a obtenção de filmes bastante homogêneos, dada a possibilidade de se manter rigorosamente controlados todos os parâmetros que influenciam a sua qualidade.

Verificou-se que para a otimização da dispersão de PEDOT:PSS é necessário a utilização de tensioativos, para tornar a dispersão mais estável e com melhor adesão ao substrato, e também a utilização de solventes orgânicos, para permitir o decréscimo da resistência de folha, tornando assim os filmes mais condutores. Os filmes desenvolvidos, ainda que com uma transmitância mais baixa comparativamente aos filmes processados com a formulação comercial, apresentaram-se transparentes e com uma  $R_{sq}$  relativamente baixa. Globalmente, pode afirmar-se que o desenvolvimento de formulações cujas propriedades se possam equiparar à formulação comercial utilizada como base de comparação foi alcançado.

Em suma, os principais objetivos deste trabalho foram atingidos, na medida em que foi possível processar filmes finos de PEDOT:PSS pela técnica de *Slot Die*, com propriedades óticas e elétricas próximas dos valores pretendidos, a partir das formulações por nós desenvolvidas.

## 5. Referências bibliográficas

- [1] Duraisamy, N., Hong, S.-J., Choi, K.-H. *Chemical Engineering Journal*, **225**, 887 (2013).
- [2] Elschner, A., Kirchmeyer, S., Lövenich, W., Merker, U., Reuter, K. *PEDOT Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*, Taylor & Francis Group, Boca Raton. (2011).
- [3] Wen, Y., Xu, J., He, H., Lu, B., Li, Y., Dong, B. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **634**, 49 (2009).
- [4] Jönsson, S. K. M., Birgersson, J., Crispin, X., Greczynski, G., Osikowicz, W., Denier van der Gon, A. W., Salaneck, W. R., Fahlman, M. *Synthetic Metals*, **139**, 1 (2003).
- [5] Xiong, Z., Liu, C. *Organic Electronics*, **13**, 1532 (2012).
- [6] Wagner, M., O'Connell, C. D., Harman, D. G., Sullivan, R., Ivaska, A., Higgins, M. J., Wallace, G. G. *Synthetic Metals*, **181**, 64 (2013).
- [7] Keawprajak, A., Koetnuyom, W., Piyakulawat, P., Jirarnitmongkon, K., Pratontep, S., Asawapirom, U. *Organic Electronics*, **14**, 402 (2013).
- [8] Po, R., Carbonera, C., Bernardi, A., Tinti, F., Camaioni, N. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **100**, 97 (2012).
- [9] Tait, J. G., Worfolk, B. J., Maloney, S. A., Hauger, T. C., Elias, A. L., Buriak, J. M., Harris, K. D. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **110**, 98 (2013).
- [10] Hu, Z., Zhang, J., Hao, Z., Zhao, Y. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **95**, 2763 (2011).
- [11] Ezugwu, S., Ahmed, M. S., Bauld, R., Divigalpitiya, R., Fanchini, G. *Thin Solid Films*, **534**, 520 (2013).
- [12] Lee, J.-Y., Connor, S. T., Cui, Y., Peumans, P. *Nano Letters*, **8**, 689 (2008).
- [13] Fan, B., Mei, X., Ouyang, J. *Macromolecules*, **41**, 5971 (2008).
- [14] Ratkovich, N., Horn, W., Helmus, F. P., Rosenberger, S., Naessens, W., Nopens, I., Bentzen, T. R. *WATER RESEARCH*, **47**, 463 (2013).



- [15] Ebnesajjad, S. *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*, Elsevier Inc., Second Edition (2014).
- [16] Mennella, A., Morrow, N. R. *Journal of Colloid and Interface Science*, **172**, 48 (1995).
- [17] Cioffi, M. O. H., Voorwald, H. J. C., Mota, R. P. *Materials Characterization*, **50**, 209 (2003).
- [18] Tavana, H., Neumann, A. W. *Advances in Colloid and Interface Science*, **132**, 1 (2007).
- [19] Kalin, M., Polajnar, M. *Applied Surface Science*, **293**, 97 (2014).
- [20] Brune, D., Hellborg, R., Whitlow, H. J., Hunderi, O. *Surface Characterization: A User's Sourcebook*, copyright © WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim. (1997).
- [21] Maryniak, W. A., Uehara, T., Noras, M. A. *Surface Resistivity and Surface Resistance Measurements Using a Concentric Ring Probe Technique*, Copyright © TREK, INC., Medina, NY. (2003).
- [22] Atkins, P., Jones, L. *Princípios de Química*, Bookman, Porto Alegre. (2001).
- [23] Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, Bookman, Porto Alegre. (2002).
- [24] Hanke, L. D. *Handbook of Analytical Methods For Materials*, Copyright © - Material Evaluation and Engineering, Inc., Plymouth. (2010).
- [25] Yang, H., An, H., Feng, G., Li, Y. *LWT*, **38**, 571 (2005).
- [26] Krebs, F. C. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93**, 394 (2009).
- [27] Bhamidipati, K. L., Didari, S., Harris, T. A. L. *Journal of Power Sources*, **239**, 382 (2013).
- [28] Grant, C. A., Alfouzan, A., Gough, T., Twigg, P. C., Coates, P. D. *Micron*, **44**, 174 (2013).
- [29] Zhang, S., Gao, Y., Dong, B., Zheng, L. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **372**, 182 (2010).
- [30] Alexandridis, P., Hatton, T. A. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, **96**, 1 (1995).

- [31] Wichiansee, W., Sirivat, A. *Materials Science and Engineering C*, **29**, 78 (2009).
- [32] Ouyang, J., Xu, Q., Chu, C.-W., Yang, Y., Li, G., Shinar, J. *Polymer*, **45**, 8443 (2004).
- [33] Elluru, M., Ma, H., Hadjiargyrou, M., Hsiao, B. S., Chu, B. *Polymer*, **54**, 2088 (2013).

## **Anexo I**

**Valores de resistência de folha dos filmes processados por  
Spin Coating**

**Tabela A I. 1** - Resultados obtidos da medição de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de *Spin Coating* com a formulação comercial (S305) e com as formulações desenvolvidas.

Formulação	Composição	Filmes	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$
S305	-	1	$375,3 \pm 0,9$
		2	$386,4 \pm 0,2$
		3	$369,0 \pm 0,3$
F2	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,2% Triton X-100, 0,03% CTAB; 8% Glicerol	1	$1164,2 \pm 0,2$
		2	$1275,9 \pm 0,9$
		3	$1984,4 \pm 0,4$
F3	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,2% Triton X-100, 0,03% CTAB; 8% EG	1	$2043 \pm 3$
		2	$1498 \pm 2$
		3	$1282,2 \pm 0,1$
F4	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,2% Triton X-100, 0,03% CTAB; 8% DMSO	1	$1032,1 \pm 0,5$
		2	$876 \pm 1$
		3	$915,2 \pm 0,2$
F5	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,2% Triton X-100, 0,03% CTAB; 5% EG; 5% DMSO	1	$823,3 \pm 0,3$
		2	$380,6 \pm 0,4$
		3	$327,5 \pm 0,5$
F6	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,2% Triton X-100, 0,03% CTAB; 2,5% EG; 2,5% IPA; 5% DMSO	1	$(220,9 \pm 0,2) \times 10^3$
		2	$(222,4 \pm 0,2) \times 10^3$
		3	$(542,8 \pm 0,9) \times 10^2$
F7	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,2% Triton X-100, 0,03% CTAB; 2,5% Glicerol; 2,5% IPA, 5% DMSO	1	$(57,6 \pm 0,3) \times 10^4$
		2	$(454,9 \pm 0,5) \times 10^3$
		3	$(657,1 \pm 0,4) \times 10^3$
F8	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,2% Triton X-100, 0,03% CTAB; 2% Glicerol; 2% EG; 2% IPA; 4% DMSO	1	$(46,5 \pm 0,1) \times 10^4$
		2	$(70,3 \pm 0,1) \times 10^3$
		3	$(665,5 \pm 0,6) \times 10^2$
F21	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Triton X-100	1	$(11,7 \pm 0,3) \times 10^6$
		2	$(31,6 \pm 0,7) \times 10^5$
		3	$(13,7 \pm 0,2) \times 10^6$
F22	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100	1	$(26,6 \pm 0,3) \times 10^6$
		2	$(13,1 \pm 0,2) \times 10^6$
		3	$(17,4 \pm 0,2) \times 10^6$
F23	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100	1	$(70,9 \pm 0,2) \times 10^5$
		2	$(7,3 \pm 0,1) \times 10^6$
		3	$(411,7 \pm 0,6) \times 10^4$
F24	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Triton X-100	1	$(42,7 \pm 0,6) \times 10^6$
		2	$(35,8 \pm 0,3) \times 10^6$
		3	$(4,9 \pm 0,2) \times 10^7$

**Tabela A I. 2** - Resultados obtidos da medição de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de *Spin Coating* com as formulações desenvolvidas.

Formulação	Composição	Filmes	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$
F25	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100	1	$(20,0 \pm 0,4) \times 10^6$
		2	$(1040,0 \pm 0,5) \times 10^4$
		3	$(4387,4 \pm 0,4) \times 10^3$
F26	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100	1	$(190,6 \pm 0,3) \times 10^2$
		2	$(174,3 \pm 0,7) \times 10^2$
		3	$(100,9 \pm 0,4) \times 10^2$
F27	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Triton X-100; 0,03% CTAB	1	$(50,4 \pm 0,8) \times 10^5$
		2	$(57,2 \pm 0,7) \times 10^5$
		3	$(53,8 \pm 0,7) \times 10^5$
F28	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100; 0,03% CTAB	1	$(13,0 \pm 0,2) \times 10^6$
		2	$(13,6 \pm 0,2) \times 10^6$
		3	$(14,6 \pm 0,2) \times 10^6$
F29	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100; 0,03% CTAB	1	$(146,3 \pm 0,6) \times 10^5$
		2	$(469,0 \pm 0,6) \times 10^4$
		3	$(396,3 \pm 0,1) \times 10^4$
F30	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Triton X-100; 0,03% CTAB	1	$(58,0 \pm 0,6) \times 10^6$
		2	$(106,0 \pm 0,5) \times 10^6$
		3	$(9,9 \pm 0,1) \times 10^7$
F31	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100; 0,03% CTAB	1	$(1678,6 \pm 0,9) \times 10^4$
		2	$(160,6 \pm 0,7) \times 10^5$
		3	$(133,4 \pm 0,3) \times 10^5$
F32	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100; 0,03% CTAB	1	$(522,3 \pm 0,9) \times 10^2$
		2	$(3717,0 \pm 0,9) \times 10^1$
		3	$(449,9 \pm 0,4) \times 10^2$
F41	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100; 10% DMSO	1	$229,5 \pm 0,2$
		2	$257,6 \pm 0,4$
		3	$320,4 \pm 0,4$
F42	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100; 10% DMSO	1	$333,7 \pm 0,2$
		2	$299,8 \pm 0,3$
		3	$268,2 \pm 0,3$
F43	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100; 10% DMSO	1	$1205,4 \pm 0,4$
		2	$1117,0 \pm 0,8$
		3	$1067,7 \pm 0,5$
F44	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100; 10% DMSO	1	$(100,4 \pm 0,2) \times 10^1$
		2	$(106,4 \pm 0,1) \times 10^1$
		3	$1485,0 \pm 0,6$

**Tabela A I. 3** - Resultados obtidos da medição de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de *Spin Coating* com as formulações desenvolvidas.

Formulação	Composição	Filmes	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$
F45	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100; 0,03% CTAB; 10% DMSO	1	$368,6 \pm 0,4$
		2	$416,6 \pm 0,4$
		3	$392,4 \pm 0,3$
F46	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100; 0,03% CTAB; 10% DMSO	1	$469,3 \pm 0,4$
		2	$439,1 \pm 0,6$
		3	$393,1 \pm 0,3$
F47	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Triton X-100; 0,03% CTAB; 10% DMSO	1	$1416 \pm 2$
		2	$1577 \pm 1$
		3	$1710 \pm 9$
F48	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Triton X-100; 0,03% CTAB; 10% DMSO	1	$1500 \pm 3$
		2	$1657 \pm 2$
		3	$1472,0 \pm 0,5$
F9	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Pluronic F-127	1	$(4,6 \pm 0,1) \times 10^6$
		2	$(45,0 \pm 0,2) \times 10^5$
		3	$(5,6 \pm 0,2) \times 10^6$
F10	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127	1	$(2,5 \pm 0,1) \times 10^7$
		2	$(25,5 \pm 0,9) \times 10^6$
		3	$(21,1 \pm 0,6) \times 10^6$
F11	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127	1	$(22,0 \pm 0,4) \times 10^6$
		2	$(3,9 \pm 0,1) \times 10^7$
		3	$(24,9 \pm 0,5) \times 10^6$
F12	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Pluronic F-127	1	$(9,0 \pm 0,3) \times 10^7$
		2	$(7,9 \pm 0,2) \times 10^7$
		3	$(27,9 \pm 0,7) \times 10^6$
F13	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127	1	$(57,4 \pm 0,8) \times 10^6$
		2	$(49,6 \pm 0,5) \times 10^6$
		3	$(52,6 \pm 0,4) \times 10^6$
F14	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127	1	$(2188,8 \pm 0,8) \times 10^2$
		2	$(252,6 \pm 0,1) \times 10^3$
		3	$(254,4 \pm 0,1) \times 10^3$
F15	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Pluronic F-127; 0,03% CTAB	1	$(91,0 \pm 0,9) \times 10^5$
		2	$(10,8 \pm 0,2) \times 10^6$
		3	$(112,6 \pm 0,6) \times 10^5$
F16	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127; 0,03% CTAB	1	$(57 \pm 1) \times 10^6$
		2	$(54,5 \pm 0,5) \times 10^6$
		3	$(57,8 \pm 0,2) \times 10^6$

**Tabela A I. 4** - Resultados obtidos da medição de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de *Spin Coating* com as formulações desenvolvidas.

Formulação	Composição	Filmes	$R_{sq} / \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$
F17	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,03% CTAB	1	$(62,5 \pm 0,8) \times 10^6$
		2	$(68,4 \pm 0,8) \times 10^6$
		3	$(50,8 \pm 0,4) \times 10^6$
F18	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,1% Pluronic F-127; 0,03% CTAB	1	$(16,2 \pm 0,1) \times 10^7$
		2	$(16,9 \pm 0,2) \times 10^7$
		3	$(13,9 \pm 0,4) \times 10^7$
F19	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127; 0,03% CTAB	1	$(84,4 \pm 0,3) \times 10^6$
		2	$(63,2 \pm 0,4) \times 10^6$
		3	$(46,9 \pm 0,2) \times 10^6$
F20	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,03% CTAB	1	$(112,2 \pm 0,3) \times 10^3$
		2	$(125,4 \pm 0,3) \times 10^3$
		3	$(211,5 \pm 0,2) \times 10^3$
F33	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127; 10% DMSO	1	$20932 \pm 3$
		2	$15090 \pm 1$
		3	$41785 \pm 5$
F34	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 10% DMSO	1	$624 \pm 1$
		2	$533 \pm 1$
		3	$514,5 \pm 0,7$
F35	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127; 10% DMSO	1	$2457 \pm 9$
		2	$1499 \pm 4$
		3	$1696 \pm 4$
F36	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 10% DMSO	1	$2000 \pm 4$
		2	$1263 \pm 2$
		3	$1386 \pm 3$
F37	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127; 0,03% CTAB; 10% DMSO	1	$374,5 \pm 0,7$
		2	$417,7 \pm 0,2$
		3	$287,8 \pm 0,1$
F38	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,03% CTAB; 10% DMSO	1	$356,0 \pm 0,3$
		2	$316,4 \pm 0,3$
		3	$245,9 \pm 0,2$
F39	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,3% Pluronic F-127; 0,03% CTAB; 10% DMSO	1	$958 \pm 2$
		2	$1002,7 \pm 0,6$
		3	$966 \pm 1$
F40	0,5% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,03% CTAB; 10% DMSO	1	$1415 \pm 7$
		2	$1216 \pm 9$
		3	$400 \pm 2$

**Tabela A I. 5** - Resultados obtidos da medição de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados pela técnica de *Spin Coating* com as formulações desenvolvidas.

Formulação	Composição	Filmes	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$
F49	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 2,5% Sorbitol	1	$(46,2 \pm 0,5) \times 10^2$
		2	$(31,3 \pm 0,4) \times 10^2$
		3	$(26,2 \pm 0,3) \times 10^2$
F50	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 10% Sorbitol	1	$(44,5 \pm 0,2) \times 10^2$
		2	$(49,8 \pm 0,1) \times 10^2$
		3	$(386,8 \pm 0,5) \times 10^1$
F51	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 2,5% Sorbitol; 7,5% DMSO	1	$656 \pm 9$
		2	$(4 \pm 7) \times 10^{10}$
		3	$(1,7 \pm 0,8) \times 10^{11}$
F52	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB; 1% EG; 4% DMSO	1	$150 \pm 29$
		2	$212 \pm 2$
		3	$283 \pm 1$
F53	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB; 0,5% Sorbitol; 4,5% DMSO	1	$266 \pm 8$
		2	$270 \pm 2$
		3	$283 \pm 4$
F54	1,2% PEDOT:PSS Dry; 0,5% Pluronic F-127; 0,0075% CTAB; 0,5% Sorbitol; 1% EG; 3,5% DMSO	1	$369 \pm 4$
		2	$283 \pm 2$
		3	$234 \pm 2$



## **Anexo II**

**Valores de resistência de folha dos filmes processados por  
Slot Die**

**Tabela A II. 1** - Resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com as formulações desenvolvidas de PEDOT:PSS Dry e água millipore sem aditivos, F5 e F41, sem filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato, com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> e à temperatura de 110 °C.

Formulação	T / °C	Caudal / mL·min <sup>-1</sup>	Velocidade / m·min <sup>-1</sup>	Amostras	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$ (média)
PEDOT:PSS Dry e água millipore sem aditivos	110	2	0,8	1	$(199,0 \pm 0,7) \times 10^4$	$(193 \pm 10) \times 10^4$
				2	$(198,4 \pm 0,4) \times 10^4$	
				3	$(182,1 \pm 0,5) \times 10^4$	
			0,9	1	$(222,4 \pm 0,5) \times 10^4$	$(209 \pm 12) \times 10^4$
				2	$(204,3 \pm 0,9) \times 10^4$	
				3	$(200,5 \pm 0,7) \times 10^4$	
			1	1	$(213,3 \pm 0,9) \times 10^4$	$(238 \pm 24) \times 10^4$
				2	$(26,1 \pm 0,3) \times 10^5$	
				3	$(23,9 \pm 0,1) \times 10^5$	
			1,10	1	$(23,6 \pm 0,2) \times 10^5$	$(26 \pm 2) \times 10^5$
				2	$(26,7 \pm 0,2) \times 10^5$	
				3	$(2,9 \pm 0,4) \times 10^6$	
F5	110	2	0,8	1	$271,1 \pm 0,9$	$259 \pm 10$
				2	$256,6 \pm 0,6$	
				3	$250,5 \pm 0,5$	
			0,9	1	$297,6 \pm 0,3$	$284 \pm 17$
				2	$289,3 \pm 0,4$	
				3	$265,3 \pm 0,4$	
			1	1	$303,3 \pm 0,3$	$329 \pm 25$
				2	$329,8 \pm 0,4$	
				3	$353,3 \pm 0,5$	
			1,10	1	$367,8 \pm 0,4$	$391 \pm 43$
				2	$441 \pm 1$	
				3	$363,9 \pm 0,3$	
F41	110	2	0,8	1	$377 \pm 1$	$790 \pm 718$
				2	$1619 \pm 6$	
				3	$375,0 \pm 0,9$	
			0,9	1	$424,4 \pm 0,6$	$425 \pm 5$
				2	$420,4 \pm 0,8$	
				3	$430,6 \pm 0,6$	
			1	1	$503,3 \pm 0,7$	$479 \pm 21$
				2	$468,4 \pm 0,7$	
				3	$466,5 \pm 0,4$	
			1,10	1	$546 \pm 1$	$539 \pm 6$
				2	$533,1 \pm 0,3$	
				3	$539 \pm 1$	

**Tabela A II. 2** - Resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com as formulações F42, F37, F38 desenvolvidas, sem filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato, com um caudal de  $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e à temperatura de  $110^\circ\text{C}$ .

Formulação	T / °C	Caudal / $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	Velocidade / $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	Amostras	$R_{sq} / \Omega.\text{sq}^{-1}$	$R_{sq} / \Omega.\text{sq}^{-1}$ (média)
F42	110	2	0,8	1	$396 \pm 2$	$394 \pm 6$
				2	$399,7 \pm 0,6$	
				3	$387,1 \pm 0,3$	
			0,9	1	$348,8 \pm 0,3$	$364 \pm 21$
				2	$388,6 \pm 0,8$	
				3	$355 \pm 1$	
			1	1	$450,3 \pm 0,5$	$448 \pm 2$
				2	$448,8 \pm 0,3$	
				3	$445,8 \pm 0,6$	
			1,10	1	$453 \pm 1$	$465 \pm 11$
				2	$485,8 \pm 0,8$	
				3	$455,5 \pm 0,4$	
F37	110	2	0,8	1	$382 \pm 1$	$368 \pm 14$
				2	$368 \pm 1$	
				3	$353 \pm 2$	
			0,9	1	$388 \pm 1$	$393 \pm 6$
				2	$393,4 \pm 0,6$	
				3	$398 \pm 1$	
			1	1	$460,7 \pm 0,7$	$448 \pm 18$
				2	$428,2 \pm 0,6$	
				3	$456,7 \pm 0,6$	
			1,10	1	$496 \pm 2$	$487 \pm 8$
				2	$478,9 \pm 0,8$	
				3	$486,2 \pm 0,8$	
F38	110	2	0,8	1	$333,5 \pm 0,6$	$328 \pm 18$
				2	$307,2 \pm 0,7$	
				3	$341,8 \pm 0,7$	
			0,9	1	$345,1 \pm 0,5$	$353 \pm 22$
				2	$378,4 \pm 0,8$	
				3	$336,7 \pm 0,8$	
			1	1	$430,0 \pm 0,7$	$416 \pm 12$
				2	$410,0 \pm 0,9$	
				3	$409 \pm 1$	
			1,10	1	$500 \pm 2$	$457 \pm 46$
				2	$462 \pm 1$	
				3	$408 \pm 2$	

**Tabela A II. 3** - Resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com as formulações F52, F53, F54 desenvolvidas, sem filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato, com um caudal de  $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e à temperatura de  $110^\circ\text{C}$ .

Formulação	T / °C	Caudal / mL.min <sup>-1</sup>	Velocidade / m.min <sup>-1</sup>	Amostras	R <sub>sq</sub> / Ω.sq <sup>-1</sup>	R <sub>sq</sub> / Ω.sq <sup>-1</sup> (média)	
F52	110	2	0,8	1	299,1 ± 0,9	313 ± 14	
				2	326,4 ± 0,4		
				3	312,6 ± 0,4		
			0,9	1	359,4 ± 0,9	374 ± 16	
				2	390,5 ± 0,9		
				3	371,7 ± 0,7		
			1	1	427 ± 1	442 ± 14	
				2	445 ± 1		
				3	455 ± 1		
			1,10	1	455 ± 1	463,5 ± 8	
				2	465 ± 1		
				3	470,4 ± 0,8		
F53			0,8	1	374 ± 1	346 ± 26	
				2	339 ± 3		
				3	324 ± 3		
				0,9	1	437 ± 3	396 ± 36
					2	375 ± 4	
					3	376 ± 3	
				1	1	502 ± 6	454 ± 46
					2	450 ± 5	
					3	411 ± 4	
				1,10	1	490 ± 4	499 ± 15
					2	517 ± 6	
					3	491 ± 7	
F54	0,8	1	310 ± 1	326 ± 19			
		2	322 ± 1				
		3	346,6 ± 0,7				
		0,9	1	364 ± 2	352 ± 12		
			2	341 ± 2			
			3	350 ± 2			
		1	1	373 ± 1	407 ± 46		
			2	459 ± 2			
			3	388 ± 1			
	1,10	1	463 ± 2	433 ± 26			
		2	416 ± 2				
		3	421 ± 2				

**Tabela A II. 4** - Resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com as formulações F55, F56, F58 desenvolvidas, sem filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato, com um caudal de  $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e à temperatura de  $110^\circ\text{C}$ .

Formulação	T / °C	Caudal / $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	Velocidade / $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	Amostras	$R_{sq} / \Omega.\text{sq}^{-1}$	$R_{sq} / \Omega.\text{sq}^{-1}$ (média)
F55	110	2	0,8	1	$680,8 \pm 0,3$	$1483 \pm 715$
				2	$1717 \pm 3$	
				3	$2052 \pm 5$	
			0,9	1	$639 \pm 1$	$1026 \pm 744$
				2	$1884 \pm 64$	
				3	$554 \pm 2$	
			1	1	$368 \pm 3$	$421 \pm 49$
				2	$464 \pm 1$	
				3	$430 \pm 2$	
			1,10	1	$311 \pm 1$	$400 \pm 77$
				2	$437 \pm 1$	
				3	$451 \pm 1$	
F56	110	2	0,8	1	$306 \pm 2$	$314 \pm 31$
				2	$348,8 \pm 0,9$	
				3	$288,6 \pm 0,7$	
			0,9	1	$337,9 \pm 0,8$	$341 \pm 27$
				2	$369 \pm 1$	
				3	$316,0 \pm 0,8$	
			1	1	$362 \pm 2$	$392 \pm 49$
				2	$449 \pm 2$	
				3	$365 \pm 1$	
			1,10	1	$370 \pm 2$	$388 \pm 16$
				2	$399 \pm 2$	
				3	$394 \pm 1$	
F58	110	2	0,8	1	$309,4 \pm 0,8$	$304 \pm 5$
				2	$301 \pm 3$	
				3	$301 \pm 2$	
			0,9	1	$341 \pm 2$	$334 \pm 10$
				2	$322 \pm 3$	
				3	$338 \pm 4$	
			1	1	$359 \pm 3$	$361 \pm 7$
				2	$356 \pm 3$	
				3	$369 \pm 2$	
			1,10	1	$443 \pm 4$	$433 \pm 11$
				2	$435 \pm 5$	
				3	$421 \pm 3$	

**Tabela A II. 5** - Resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação comercial (S305) pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de  $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  à temperatura de 110, 120 e 130 °C.

Formulação	Caudal / $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	T / °C	Velocidade / $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$	Amostras	$R_{sq} / \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$	$R_{sq} / \Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ (média)
S305	2	110	0,8	1	$297,3 \pm 0,1$	$301 \pm 5$
				2	$307,0 \pm 0,3$	
				3	$299,3 \pm 0,1$	
			0,9	1	$324,6 \pm 0,1$	$321 \pm 5$
				2	$324,1 \pm 0,2$	
				3	$315,4 \pm 0,6$	
			1	1	$321,7 \pm 0,1$	$346 \pm 23$
				2	$368,6 \pm 0,1$	
				3	$348,1 \pm 0,2$	
			1,10	1	$378,4 \pm 0,2$	$384 \pm 5$
				2	$385,0 \pm 0,2$	
				3	$387,5 \pm 0,1$	
		120	0,8	1	$288,4 \pm 0,1$	$278 \pm 10$
				2	$269,1 \pm 0,1$	
				3	$276,7 \pm 0,1$	
			0,9	1	$307,2 \pm 0,3$	$309 \pm 4$
				2	$306,0 \pm 0,2$	
				3	$314,2 \pm 0,2$	
			1	1	$344,4 \pm 0,6$	$344 \pm 1$
				2	$346,0 \pm 0,1$	
				3	$344,4 \pm 0,2$	
			1,10	1	$369,5 \pm 0,6$	$363 \pm 6$
				2	$364,0 \pm 0,4$	
				3	$356,8 \pm 0,3$	
		130	0,8	1	$282,8 \pm 0,2$	$263 \pm 17$
				2	$254,2 \pm 0,1$	
				3	$253,4 \pm 0,1$	
			0,9	1	$274,7 \pm 0,3$	$291 \pm 15$
				2	$295,2 \pm 0,1$	
				3	$303,6 \pm 0,2$	
			1	1	$310,7 \pm 0,1$	$322 \pm 10$
				2	$328,9 \pm 0,3$	
				3	$326,0 \pm 0,3$	
			1,10	1	$354,1 \pm 0,3$	$365 \pm 16$
				2	$357,3 \pm 0,4$	
				3	$383,3 \pm 0,2$	

**Tabela A II. 6** - Resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação F5 desenvolvida com filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> à temperatura de 110, 120 e 130 °C.

Formulação	Caudal / mL·min <sup>-1</sup>	T / °C	Velocidade / m·min <sup>-1</sup>	Amostras	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$ (média)
F5	2	110	0,8	1	296,3 ± 0,8	299 ± 9
				2	292 ± 3	
				3	308,9 ± 0,6	
			0,9	1	309,4 ± 0,9	347 ± 41
				2	341,4 ± 0,9	
				3	391 ± 1	
			1	1	368,5 ± 0,6	361 ± 7
				2	355,6 ± 0,7	
				3	357,6 ± 0,3	
			1,10	1	392,8 ± 0,7	406 ± 12
				2	411,4 ± 0,5	
				3	415,0 ± 0,6	
		120	0,8	1	288,6 ± 0,3	305 ± 25
				2	292,5 ± 0,4	
				3	334,4 ± 0,4	
			0,9	1	297,1 ± 0,3	296 ± 6
				2	289,5 ± 0,1	
				3	301,0 ± 0,2	
			1	1	308,6 ± 0,2	330 ± 62
				2	399 ± 7	
				3	281,4 ± 0,3	
			1,10	1	316,3 ± 0,3	312 ± 25
				2	334,6 ± 0,2	
				3	285,6 ± 0,2	
		130	0,8	1	210,2 ± 0,1	234 ± 20
				2	243,6 ± 0,2	
				3	247,0 ± 0,1	
			0,9	1	241,5 ± 0,1	236 ± 25
				2	257,2 ± 0,1	
				3	208,0 ± 0,2	
			1	1	250,4 ± 0,1	279 ± 24
				2	292,1 ± 0,1	
				3	293,4 ± 0,1	
			1,10	1	266,5 ± 0,1	277 ± 10
				2	279,1 ± 0,1	
				3	286,2 ± 0,1	

**Tabela A II. 7** - Resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação F38 desenvolvida com filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> à temperatura de 110, 120 e 130 °C.

Formulação	Caudal / mL·min <sup>-1</sup>	T / °C	Velocidade / m·min <sup>-1</sup>	Amostras	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$ (média)
F38	2	110	0,8	1	309 ± 2	344 ± 64
				2	304 ± 2	
				3	418 ± 18	
			0,9	1	362 ± 7	356 ± 5
				2	352 ± 3	
				3	354 ± 2	
			1	1	392 ± 2	390 ± 10
				2	399 ± 2	
				3	380 ± 2	
			1,10	1	465 ± 6	467 ± 50
				2	517 ± 8	
				3	418 ± 2	
		120	0,8	1	341 ± 2	326 ± 14
				2	325 ± 3	
				3	313 ± 1	
			0,9	1	531 ± 19	519 ± 98
				2	415 ± 7	
				3	611 ± 58	
			1	1	724 ± 28	620 ± 93
				2	546 ± 6	
				3	590 ± 20	
			1,10	1	486 ± 12	498 ± 25
				2	527 ± 12	
				3	482 ± 6	
		130	0,8	1	353 ± 5	348 ± 21
				2	325 ± 3	
				3	367 ± 6	
			0,9	1	426 ± 5	364 ± 56
				2	351 ± 3	
				3	316 ± 4	
			1	1	725 ± 101	496 ± 202
				2	416 ± 4	
				3	346 ± 2	
			1,10	1	444 ± 4	400 ± 107
				2	479 ± 32	
				3	278 ± 2	



**Tabela A II. 8** - Resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação F52 desenvolvida com filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> à temperatura de 110, 120 e 130 °C.

Formulação	Caudal / mL·min <sup>-1</sup>	T / °C	Velocidade / m·min <sup>-1</sup>	Amostras	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$ (média)
F52	2	110	0,8	1	370 ± 2	337 ± 33
				2	337,4 ± 0,8	
				3	303,4 ± 0,7	
			0,9	1	379 ± 1	378 ± 17
				2	394 ± 15	
				3	360,6 ± 0,7	
			1	1	433 ± 12	437 ± 6
				2	444 ± 7	
				3	435 ± 6	
			1,10	1	453 ± 3	457 ± 22
				2	437 ± 1	
				3	481 ± 10	
		120	0,8	1	343 ± 7	330 ± 20
				2	339 ± 8	
				3	307 ± 1	
			0,9	1	398 ± 11	376 ± 19
				2	361 ± 5	
				3	369 ± 4	
			1	1	411 ± 6	403 ± 12
				2	409 ± 3	
				3	389 ± 2	
			1,10	1	420,4 ± 0,9	451 ± 44
				2	431 ± 2	
				3	501 ± 15	
		130	0,8	1	354 ± 7	318 ± 32
				2	308 ± 1	
				3	293 ± 1	
			0,9	1	443 ± 20	435 ± 39
				2	469 ± 30	
				3	392 ± 18	
			1	1	486 ± 9	455 ± 65
				2	499 ± 15	
				3	381 ± 7	
			1,10	1	446 ± 6	472 ± 53
				2	533 ± 21	
				3	437 ± 3	

**Tabela A II. 9** - Resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação F54 desenvolvida com filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de  $2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  à temperatura de 110, 120 e  $130^\circ\text{C}$ .

Formulação	Caudal / $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$	T / $^\circ\text{C}$	Velocidade / $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$	Amostras	$R_{sq} / \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$	$R_{sq} / \Omega\cdot\text{sq}^{-1}$ (média)
F54	2	110	0,8	1	$440 \pm 65$	$356 \pm 72$
				2	$317 \pm 2$	
				3	$312 \pm 1$	
			0,9	1	$348,0 \pm 0,3$	$351 \pm 3$
				2	$349,9 \pm 0,3$	
				3	$354,5 \pm 0,4$	
			1	1	$378,8 \pm 0,4$	$391 \pm 11$
				2	$399 \pm 1$	
				3	$394,5 \pm 0,3$	
			1,10	1	$447,1 \pm 0,2$	$435 \pm 11$
				2	$431,6 \pm 0,5$	
				3	$426,8 \pm 0,5$	
		120	0,8	1	$307,2 \pm 0,5$	$308 \pm 12$
				2	$319,3 \pm 0,4$	
				3	$296,2 \pm 0,3$	
			0,9	1	$429 \pm 4$	$378 \pm 44$
				2	$361,7 \pm 0,8$	
				3	$344,8 \pm 0,1$	
			1	1	$382,6 \pm 0,4$	$379 \pm 4$
				2	$378,6 \pm 0,5$	
				3	$374,5 \pm 0,2$	
			1,10	1	$416 \pm 1$	$435 \pm 26$
				2	$424,9 \pm 0,2$	
				3	$465,2 \pm 0,7$	
		130	0,8	1	$273,8 \pm 0,3$	$276 \pm 4$
				2	$272,5 \pm 0,4$	
				3	$280,8 \pm 0,4$	
			0,9	1	$331,1 \pm 0,3$	$328 \pm 6$
				2	$320,6 \pm 0,1$	
				3	$331,1 \pm 0,4$	
			1	1	$365,0 \pm 0,1$	$358 \pm 8$
				2	$349,7 \pm 0,2$	
				3	$360,1 \pm 0,3$	
			1,10	1	$359,4 \pm 0,1$	$319 \pm 42$
				2	$275,2 \pm 0,1$	
				3	$321,6 \pm 0,1$	

**Tabela A II. 10** - Resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação F56 desenvolvida com filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> à temperatura de 110, 120 e 130 °C.

Formulação	Caudal / mL·min <sup>-1</sup>	T / °C	Velocidade / m·min <sup>-1</sup>	Amostras	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$ (média)
F56	2	110	0,8	1	293,5 ± 0,3	281 ± 15
				2	285,8 ± 0,1	
				3	264,3 ± 0,1	
			0,9	1	326,5 ± 0,1	331 ± 4
				2	330,8 ± 0,1	
				3	334,7 ± 0,1	
			1	1	374,2 ± 0,2	371 ± 3
				2	369,9 ± 0,2	
				3	368,2 ± 0,1	
			1,10	1	424,8 ± 0,2	429 ± 28
				2	403,4 ± 0,1	
				3	459,4 ± 0,1	
		120	0,8	1	278,1 ± 0,1	290 ± 10
				2	294,2 ± 0,1	
				3	296,2 ± 0,5	
			0,9	1	306,1 ± 0,3	311 ± 4
				2	314,6 ± 0,1	
				3	312,8 ± 0,2	
			1	1	339,3 ± 0,1	362 ± 45
				2	334,0 ± 0,1	
				3	414 ± 1	
			1,10	1	370,4 ± 0,2	388 ± 16
				2	396,2 ± 0,2	
				3	398,9 ± 0,2	
		130	0,8	1	270,7 ± 0,1	272 ± 3
				2	270,1 ± 0,1	
				3	276,3 ± 0,1	
			0,9	1	283,7 ± 0,1	300 ± 15
				2	305,1 ± 0,1	
				3	312,3 ± 0,2	
			1	1	334,1 ± 0,2	328 ± 8
				2	329,2 ± 0,2	
				3	319,3 ± 0,4	
			1,10	1	357,5 ± 0,1	354 ± 25
				2	327,0 ± 0,2	
				3	377,3 ± 0,3	

**Tabela A II. 11** - Resultados obtidos de resistência de folha ( $R_{sq}$ ) dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação F58 desenvolvida com filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> à temperatura de 110, 120 e 130 °C.

Formulação	Caudal / mL·min <sup>-1</sup>	T / °C	Velocidade / m·min <sup>-1</sup>	Amostras	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$	$R_{sq} / \Omega \cdot sq^{-1}$ (média)
F58	2	110	0,8	1	320,3 ± 0,4	308 ± 14
				2	292,4 ± 0,6	
				3	310,8 ± 0,4	
			0,9	1	341,2 ± 0,5	350 ± 12
				2	344,4 ± 0,5	
				3	363,3 ± 0,4	
			1	1	394,7 ± 0,9	382 ± 12
				2	371,8 ± 0,7	
				3	379,4 ± 0,9	
			1,10	1	464 ± 2	459 ± 26
				2	431 ± 2	
				3	483 ± 2	
		120	0,8	1	312 ± 1	313 ± 16
				2	296,9 ± 0,7	
				3	330 ± 1	
			0,9	1	380,2 ± 0,8	372 ± 11
				2	358,9 ± 0,9	
				3	375,4 ± 0,8	
			1	1	440,4 ± 0,9	420 ± 26
				2	391,2 ± 0,9	
				3	429 ± 2	
			1,10	1	461 ± 1	455 ± 6
				2	454 ± 2	
				3	450 ± 2	
		130	0,8	1	358 ± 1	336 ± 20
				2	331 ± 1	
				3	319,8 ± 0,8	
			0,9	1	355,9 ± 0,5	339 ± 17
				2	321,9 ± 0,6	
				3	339 ± 1	
			1	1	400 ± 2	376 ± 23
				2	375 ± 2	
				3	354 ± 1	
			1,10	1	696 ± 4	572 ± 114
				2	472 ± 2	
				3	549 ± 2	

## **Anexo III**

### **Valores de transmitância dos filmes processados por Slot Die**

**Tabela A III. 1** - Resultados obtidos de transmitância na região do visível dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com as formulações desenvolvidas de PEDOT:PSS Dry e água millipore sem aditivos, F5 e F41, sem filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato, com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> e à temperatura de 110 °C.

Formulação	T / °C	Caudal / mL.min <sup>-1</sup>	Velocidade / m.min <sup>-1</sup>	Amostras	% T λ=[400-700] nm		
PEDOT:PSS Dry e água millipore sem aditivos	110	2	0,8	1	76,4 - 82,8		
				2	82,4 - 85,6		
				3	82,2 - 84,9		
			0,9	1	75,7 - 82,3		
				2	81,0 - 84,0		
				3	75,2 - 81,2		
			1	1	75,6 - 81,8		
				2	81,3 - 84,3		
				3	82,1 - 85,1		
			1,10	1	78,1 - 82,2		
				2	82,5 - 85,6		
				3	82,5 - 85,6		
F5			110	2	0,8	1	82,6 - 86,2
						2	80,3 - 82,1
						3	79,8 - 82,2
					0,9	1	82,1 - 85,9
						2	80,9 - 84,9
						3	80,4 - 84,1
					1	1	82,1 - 86,0
						2	81,4 - 85,9
						3	82,0 - 86,4
					1,10	1	81,4 - 86,1
						2	81,3 - 86,1
						3	80,9 - 85,2
F41	110	2	0,8	1	77,6 - 82,0		
				2	78,2 - 82,4		
				3	80,2 - 83,4		
			0,9	1	80,5 - 84,6		
				2	80,0 - 82,8		
				3	78,1 - 82,4		
			1	1	81,0 - 85,1		
				2	81,0 - 85,8		
				3	80,0 - 83,5		
			1,10	1	81,0 - 85,1		
				2	82,4 - 87,1		
				3	81,2 - 85,9		

**Tabela A III. 2** - Resultados obtidos de transmitância na região do visível dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com as formulações F42, F37 e F38 desenvolvidas, sem filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato, com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> e à temperatura de 110 °C.

Formulação	T / °C	Caudal / mL.min <sup>-1</sup>	Velocidade / m.min <sup>-1</sup>	Amostras	% T λ=[400-700] nm
F42	110	2	0,8	1	79,3 - 82,7
				2	78,7 - 80,9
				3	80,0 - 82,5
			0,9	1	79,3 - 81,6
				2	79,8 - 82,3
				3	78,2 - 81,0
			1	1	79,3 - 83,4
				2	80,5 - 84,1
				3	79,7 - 83,9
			1,10	1	80,1 - 85,2
				2	80,1 - 83,8
				3	80,5 - 84,4
F37			0,8	1	83,4 - 88,7
				2	83,5 - 87,8
				3	73,7 - 79,9
			0,9	1	83,3 - 88,5
				2	75,1 - 82,0
				3	83,4 - 88,9
			1	1	75,3 - 82,6
				2	83,0 - 88,6
				3	83,3 - 88,9
			1,10	1	76,5 - 83,0
				2	83,3 - 88,6
				3	83,4 - 88,7
F38	0,8	1	77,0 - 83,3		
		2	81,6 - 84,5		
		3	78,5 - 83,2		
	0,9	1	79,6 - 83,1		
		2	80,4 - 82,8		
		3	79,8 - 82,3		
	1	1	81,0 - 82,6		
		2	80,9 - 82,5		
		3	79,4 - 80,8		
	1,10	1	80,8 - 83,0		
		2	80,3 - 82,5		
		3	80,8 - 82,4		

**Tabela A III. 3** - Resultados obtidos de transmitância na região do visível dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com as formulações F52, F53 e F54 desenvolvidas, sem filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato, com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> e à temperatura de 110 °C.

Formulação	T / °C	Caudal / mL.min <sup>-1</sup>	Velocidade / m.min <sup>-1</sup>	Amostras	% T λ=[400-700] nm	
F52	110	2	0,8	1	75,2 - 82,2	
				2	74,7 - 83,0	
				3	74,5 - 82,7	
			0,9	1	78,4 - 82,9	
				2	76,1 - 83,4	
				3	76,3 - 83,2	
			1	1	80,7 - 82,8	
				2	80,8 - 82,6	
				3	80,8 - 82,5	
			1,10	1	80,6 - 83,4	
				2	80,9 - 83,0	
				3	80,4 - 82,8	
F53			0,8	1	74,5 - 80,9	
				2	75,8 - 82,4	
				3	75,3 - 81,9	
				0,9	1	77,1 - 83,6
					2	76,3 - 82,9
					3	77,0 - 83,0
				1	1	80,4 - 82,8
					2	80,0 - 82,7
					3	80,9 - 82,6
				1,10	1	80,7 - 82,5
					2	81,0 - 82,8
					3	81,1 - 83,4
F54	0,8	1	73,0 - 80,3			
		2	72,1 - 77,9			
		3	72,3 - 78,8			
		0,9	1	76,2 - 83,1		
			2	77,9 - 83,3		
			3	76,3 - 82,4		
		1	1	78,3 - 83,6		
			2	75,6 - 81,8		
			3	80,0 - 82,7		
	1,10	1	80,1 - 82,7			
		2	80,9 - 83,2			
		3	81,2 - 82,7			



**Tabela A III. 4** - Resultados obtidos de transmitância na região do visível dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com as formulações F55, F56 e F58 desenvolvidas, sem filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato, com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> e à temperatura de 110 °C.

Formulação	T / °C	Caudal / mL.min <sup>-1</sup>	Velocidade / m.min <sup>-1</sup>	Amostras	% T λ=[400-700] nm	
F55	110	2	0,8	1	70,7 - 78,5	
				2	83,4 - 87,4	
				3	83,4 - 87,9	
			0,9	1	73,1 - 80,2	
				2	83,7 - 88,4	
				3	83,5 - 88,2	
			1	1	77,6 - 82,1	
				2	82,4 - 87,0	
				3	83,6 - 90,7	
			1,10	1	81,3 - 84,4	
				2	83,5 - 89,2	
				3	83,6 - 87,9	
F56			0,8	1	83,8 - 88,7	
				2	83,9 - 88,7	
				3	83,6 - 88,8	
				0,9	1	83,7 - 88,9
					2	84,1 - 88,7
					3	83,6 - 88,8
				1	1	83,6 - 88,7
					2	83,9 - 88,9
					3	83,5 - 88,7
				1,10	1	83,7 - 89,2
					2	83,8 - 89,2
					3	83,7 - 88,5
F58	0,8	1	84,0 - 88,8			
		2	78,5 - 82,7			
		3	78,1 - 82,7			
		0,9	1	79,4 - 83,1		
			2	81,0 - 82,5		
			3	78,9 - 82,7		
		1	1	79,3 - 82,7		
			2	80,6 - 82,9		
			3	79,9 - 82,6		
	1,10	1	80,0 - 83,9			
		2	80,2 - 83,4			
		3	80,1 - 82,3			

**Tabela A III. 5** - Resultados obtidos de transmitância na região do visível dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação comercial (S305) pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> à temperatura de 110, 120 e 130 °C.

Formulação	Caudal / mL·min <sup>-1</sup>	T / °C	Velocidade / m·min <sup>-1</sup>	Amostras	%T λ=[400-700] nm
S305	2	110	0,8	1	84,2 - 88,5
				2	83,8 - 88,3
				3	81,6 - 85,3
			0,9	1	81,9 - 85,4
				2	81,7 - 85,1
				3	81,4 - 85,9
			1	1	81,6 - 87,2
				2	81,4 - 86,7
				3	81,4 - 86,9
			1,10	1	81,4 - 87,3
				2	81,6 - 87,7
				3	81,6 - 87,4
		120	0,8	1	81,8 - 84,7
				2	81,4 - 85,0
				3	81,7 - 85,3
			0,9	1	81,3 - 85,9
				2	81,3 - 86,3
				3	81,5 - 86,4
			1	1	81,4 - 86,1
				2	81,2 - 86,9
				3	81,2 - 85,9
			1,10	1	81,2 - 86,9
				2	81,4 - 87,2
				3	81,3 - 86,9
		130	0,8	1	81,6 - 84,4
				2	80,2 - 83,2
				3	79,5 - 82,7
			0,9	1	79,6 - 84,1
				2	79,3 - 83,4
				3	80,9 - 85,8
			1	1	81,1 - 87,1
				2	80,7 - 85,9
				3	80,9 - 85,9
			1,10	1	81,1 - 86,7
				2	81,1 - 86,9
				3	81,2 - 86,7

**Tabela A III. 6** - Resultados obtidos de transmitância na região do visível dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação F5 desenvolvida com filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> à temperatura de 110, 120 e 130 °C.

Formulação	Caudal / mL·min <sup>-1</sup>	T / °C	Velocidade / m·min <sup>-1</sup>	Amostras	%T λ=[400-700] nm
F5	2	110	0,8	1	66,1 - 76,6
				2	72,2 - 81,2
				3	78,3 - 83,0
			0,9	1	77,5 - 82,4
				2	76,7 - 82,1
				3	78,1 - 82,2
			1	1	79,9 - 83,4
				2	80,0 - 82,7
				3	79,8 - 83,0
			1,10	1	80,0 - 83,2
				2	79,9 - 83,7
				3	79,7 - 83,6
		120	0,8	1	77,1 - 81,4
				2	76,4 - 81,9
				3	78,8 - 82,9
			0,9	1	79,7 - 82,9
				2	79,5 - 81,8
				3	79,6 - 82,3
			1	1	79,5 - 84,1
				2	79,9 - 84,0
				3	80,0 - 82,1
			1,10	1	80,4 - 84,8
				2	79,8 - 84,4
				3	79,3 - 83,6
		130	0,8	1	78,9 - 81,1
				2	76,5 - 81,7
				3	73,7 - 81,7
			0,9	1	77,2 - 81,6
				2	77,8 - 81,5
				3	75,8 - 81,5
			1	1	80,0 - 81,8
				2	79,8 - 82,0
				3	79,9 - 81,4
			1,10	1	79,8 - 81,9
				2	79,4 - 82,9
				3	79,8 - 83,4

**Tabela A III. 7** - Resultados obtidos de transmitância na região do visível dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação F38 desenvolvida com filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> à temperatura de 110, 120 e 130 °C.

Formulação	Caudal / mL·min <sup>-1</sup>	T / °C	Velocidade / m·min <sup>-1</sup>	Amostras	%T λ=[400-700] nm
F38	2	110	0,8	1	71,0 - 79,2
				2	71,3 - 79,2
				3	71,7 - 79,5
			0,9	1	72,5 - 79,6
				2	72,4 - 79,1
				3	72,1 - 79,7
			1	1	73,3 - 81,1
				2	72,6 - 80,8
				3	72,5 - 80,1
			1,10	1	74,0 - 82,4
				2	73,8 - 82,9
				3	73,6 - 82,2
		120	0,8	1	72,0 - 78,6
				2	71,7 - 78,4
				3	71,5 - 78,4
			0,9	1	72,0 - 79,8
				2	72,2 - 79,4
				3	72,6 - 79,5
			1	1	73,3 - 81,3
				2	73,3 - 81,1
				3	72,7 - 81,1
			1,10	1	73,8 - 82,1
				2	74,4 - 82,4
				3	73,6 - 82,3
		130	0,8	1	71,7 - 78,1
				2	71,8 - 77,9
				3	71,5 - 77,9
			0,9	1	71,5 - 78,6
				2	71,9 - 77,8
				3	70,7 - 78,2
			1	1	74,5 - 82,4
				2	72,3 - 80,3
				3	70,3 - 78,2
			1,10	1	71,7 - 80,3
				2	70,9 - 78,8
				3	70,1 - 78,6

**Tabela A III. 8** - Resultados obtidos de transmitância na região do visível dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação F52 desenvolvida com filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> à temperatura de 110, 120 e 130 °C.

Formulação	Caudal / mL·min <sup>-1</sup>	T / °C	Velocidade / m·min <sup>-1</sup>	Amostras	%T λ=[400-700] nm
F52	2	110	0,8	1	71,0 - 78,6
				2	70,7 - 78,5
				3	70,9 - 78,8
			0,9	1	71,4 - 79,5
				2	71,2 - 78,5
				3	71,6 - 79,6
			1	1	73,2 - 82,1
				2	72,4 - 81,7
				3	72,7 - 80,9
			1,10	1	72,9 - 82,3
				2	74,2 - 82,6
				3	74,1 - 82,6
		120	0,8	1	71,3 - 78,4
				2	71,1 - 78,7
				3	71,5 - 78,4
			0,9	1	72,0 - 80,4
				2	71,8 - 79,6
				3	71,1 - 80,3
			1	1	72,1 - 81,7
				2	73,2 - 82,1
				3	72,6 - 81,1
			1,10	1	73,1 - 82,3
				2	73,7 - 82,3
				3	73,2 - 82,5
		130	0,8	1	71,0 - 78,1
				2	71,0 - 78,5
				3	70,9 - 78,3
			0,9	1	72,4 - 80,7
				2	71,8 - 78,9
				3	71,3 - 79,6
			1	1	72,7 - 81,2
				2	72,0 - 80,6
				3	72,1 - 79,8
			1,10	1	73,3 - 82,2
				2	74,3 - 82,5
				3	73,8 - 82,5

**Tabela A III. 9** - Resultados obtidos de transmitância na região do visível dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação F54 desenvolvida com filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> à temperatura de 110, 120 e 130 °C.

Formulação	Caudal / mL·min <sup>-1</sup>	T / °C	Velocidade / m·min <sup>-1</sup>	Amostras	%T λ=[400-700] nm
F54	2	110	0,8	1	71,4 - 80,0
				2	70,8 - 79,6
				3	69,9 - 79,1
			0,9	1	74,0 - 80,8
				2	73,5 - 80,6
				3	73,8 - 80,4
			1	1	74,2 - 80,6
				2	74,4 - 80,7
				3	74,4 - 80,2
			1,10	1	74,6 - 80,9
				2	74,4 - 80,6
				3	74,1 - 81,0
		120	0,8	1	72,5 - 80,3
				2	73,2 - 80,6
				3	72,7 - 80,4
			0,9	1	74,5 - 79,3
				2	73,7 - 79,9
				3	73,6 - 80,2
			1	1	75,0 - 80,7
				2	74,6 - 80,0
				3	73,9 - 79,6
			1,10	1	74,6 - 81,3
				2	74,4 - 80,9
				3	74,7 - 80,6
		130	0,8	1	74,5 - 82,6
				2	74,3 - 80,8
				3	73,6 - 79,4
			0,9	1	73,3 - 79,7
				2	73,3 - 80,1
				3	72,8 - 79,4
			1	1	74,1 - 80,1
				2	73,6 - 78,9
				3	73,1 - 79,1
			1,10	1	74,0 - 78,9
				2	67,2 - 77,4
				3	72,9 - 79,2

**Tabela A III. 10** - Resultados obtidos de transmitância na região do visível dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação F56 desenvolvida com filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> à temperatura de 110, 120 e 130 °C.

Formulação	Caudal / mL·min <sup>-1</sup>	T / °C	Velocidade / m·min <sup>-1</sup>	Amostras	%T λ=[400-700] nm
F56	2	110	0,8	1	69,2 - 78,2
				2	69,5 - 78,9
				3	69,4 - 78,9
			0,9	1	71,6 - 79,8
				2	72,2 - 79,9
				3	71,5 - 79,6
			1	1	72,9 - 79,2
				2	72,8 - 79,3
				3	72,7 - 79,1
			1,10	1	73,4 - 81,3
				2	73,3 - 80,6
				3	73,1 - 80,8
		120	0,8	1	70,9 - 79,4
				2	70,8 - 79,2
				3	70,1 - 78,8
			0,9	1	71,7 - 79,4
				2	71,6 - 79,3
				3	71,9 - 79,3
			1	1	72,3 - 78,3
				2	72,8 - 79,5
				3	72,4 - 78,6
			1,10	1	72,6 - 80,7
				2	72,9 - 80,4
				3	73,8 - 81,5
		130	0,8	1	70,2 - 78,7
				2	71,0 - 78,9
				3	69,8 - 78,4
			0,9	1	71,7 - 78,7
				2	71,7 - 78,4
				3	71,8 - 78,2
			1	1	72,5 - 78,9
				2	72,2 - 78,6
				3	72,0 - 78,1
			1,10	1	72,3 - 79,3
				2	72,0 - 78,2
				3	72,9 - 80,2

**Tabela A III. 11** - Resultados obtidos de transmitância na região do visível dos filmes finos de PEDOT:PSS processados com a formulação F58 desenvolvida com filtração no final da sua preparação, pela técnica de *Slot Die* com diferentes velocidades de deslocamento do substrato e com um caudal de 2 mL·min<sup>-1</sup> à temperatura de 110, 120 e 130 °C.

Formulação	Caudal / mL·min <sup>-1</sup>	T / °C	Velocidade / m·min <sup>-1</sup>	Amostras	%T λ=[400-700] nm
F58	2	110	0,8	1	70,5 - 78,1
				2	69,9 - 78,8
				3	70,8 - 78,4
			0,9	1	71,0 - 79,9
				2	71,5 - 79,7
				3	72,1 - 80,8
			1	1	72,9 - 81,9
				2	72,7 - 81,4
				3	72,0 - 81,5
			1,10	1	73,4 - 82,9
				2	73,8 - 82,7
				3	74,3 - 82,9
		120	0,8	1	70,5 - 77,9
				2	70,5 - 78,2
				3	70,7 - 78,1
			0,9	1	71,6 - 80,9
				2	72,1 - 80,7
				3	71,7 - 80,8
			1	1	73,2 - 81,9
				2	72,8 - 81,5
				3	72,9 - 81,7
			1,10	1	74,3 - 82,8
				2	73,9 - 82,7
				3	74,7 - 82,5
		130	0,8	1	71,5 - 79,4
				2	70,8 - 77,8
				3	71,0 - 78,6
			0,9	1	72,0 - 80,2
				2	71,3 - 78,9
				3	71,5 - 79,5
			1	1	73,1 - 81,9
				2	72,1 - 80,6
				3	70,7 - 78,3
			1,10	1	81,3 - 82,1
				2	75,1 - 82,6
				3	74,7 - 82,6